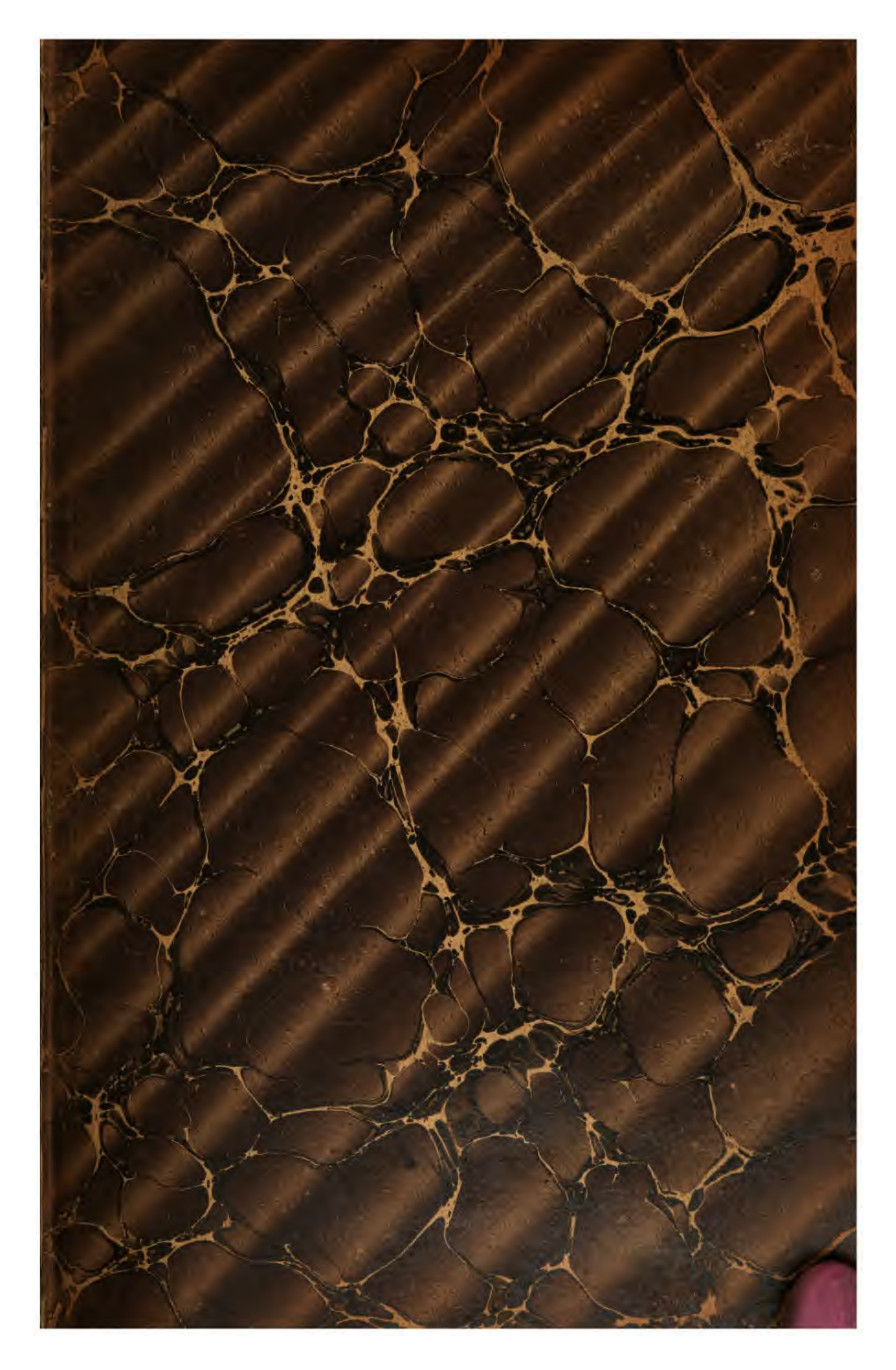

VE RI TAS
CHRISTO ET ECCLESIAE
SIGILLUM ACADEMIAE HARVARDIANAE IN NOV ANG



THÉORIE THERMODYNAMIQUE

DE LA VISCOSITÉ, DU FROTTEMENT

ET

DES FAUX ÉQUILIBRES CHIMIQUES

Pierre

Par P. DUHEM

PROFESSEUR DE PHYSIQUE THÉORIQUE A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE BORDEAUX

Extrait des *Mémoires de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux*,
t. II (5e Série).

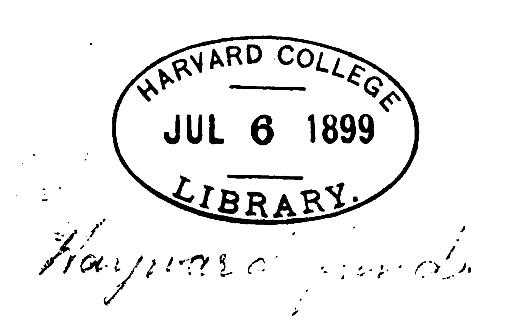
PARIS

LIBRAIRIE SCIENTIFIQUE A. HERMANN,

LIBRAIRE DE S. M. LE ROI DE SUÈDE ET DE NORVÈGE.

8 — rue de la Sorbonne — 8

1896


HARVARD COLLEGE
JUL 6 1899
LIBRARY.

THÉORIE THERMODYNAMIQUE

DE LA VISCOSITÉ, DU FROTTEMENT

ET

DES FAUX ÉQUILIBRES CHIMIQUES

PAR P. DUHEM

PROFESSEUR DE PHYSIQUE THÉORIQUE A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX

INTRODUCTION.

§ 1. *Des faux équilibres.*

La loi dominante de la mécanique chimique actuelle est la *loi du déplacement de l'équilibre par les variations de température;* entrevue par Lavoisier et Laplace (1), puis laissée pendant près d'un siècle dans un profond oubli, elle a été retrouvée par J. Moutier (2), puis énoncée d'une manière précise par M. J.-H. Van t'Hoff (3); nous avons montré comment on pouvait la rattacher à la notion de stabilité de l'équilibre au moyen des principes de la thermodynamique (4).

---

(1) Lavoisier et Laplace, *Mémoire sur la chaleur* (*Mémoires de l'Académie des Sciences pour l'année 1780,* pp. 387-388. Paris, 1784).

(2) J. Moutier, *Bulletin de la Société Philomathique,* 3e série, t. I, p. 39 et p. 96, 1877.

(3) J.-H. Van t'Hoff, *Études de dynamique chimique,* p. 161. Amsterdam, 1884.

(4) P. Duhem, *Sur le déplacement de l'équilibre* (*Annales de la Faculté des sciences de Toulouse,* t. IV, N., 1890). — *Commentaire aux principes de la thermodynamique,* 3e partie (*Journal de mathématiques pures et appliquées,* 4e série, t. X, p. 203, 1894).

On connaît l'énoncé de cette loi :

Un système est en équilibre stable à une température donnée, sous l'influence d'actions extérieures qui admettent un potentiel. On élève la température d'une quantité infiniment petite ; le système éprouve une modification infiniment petite qui le fait passer à un nouvel état d'équilibre ; si cette modification se produisait à température constante, elle absorberait de la chaleur.

Cette loi renversait toutes les idées qui avaient eu cours jusque-là sur les relations de la chaleur et de l'action chimique.

Comment s'opposent, au point de vue chimique, les actions qui dégagent de la chaleur et les actions qui en absorbent?

Au commencement du siècle, on admettait que toute action qui dégage de la chaleur est une combinaison, que toute action qui absorbe de la chaleur est une décomposition.

La découverte, due à P.-A. Favre, des combinaisons endothermiques ruina cette manière de voir et prépara la découverte, faite en 1854 par M. J. Thomsen, du *Principe du travail maximum;* d'après ce principe, une réaction qui dégage de la chaleur peut seule se produire directement ; une réaction qui absorbe de la chaleur ne peut se produire directement ; elle ne devient possible que par le concours simultané d'une réaction qui dégage plus de chaleur que la première n'en absorbe.

Par la loi du déplacement de l'équilibre, l'opposition entre les réactions qui dégagent de la chaleur et les réactions qui en absorbent se présente sous une troisième forme : Les combinaisons exothermiques se forment directement à basse température et se décomposent spontanément à haute température ; au contraire, les combinaisons endothermiques se décomposent directement à basse température et se forment spontanément à température élevée. La première partie de cette règle est conforme aux résultats des recherches de H. Sainte-Claire Deville, recherches qui ont mis en évidence la dissociation de l'eau, de l'acide sulfureux, de l'acide chlorhydrique, de l'acide

carbonique, de l'oxyde de carbone, aux températures très élevées; la seconde est conforme aux recherches de H. Sainte-Claire Deville et Debray, de MM. Troost et Hautefeuille, de M. Ditte, de H. Debray et M. Joly, qui ont effectué, aux températures élevées, la synthèse de l'oxyde d'argent, de l'ozone, de l'acide sélénhydrique, de l'acide hyperruthénique, tous corps décomposables, avec dégagement de chaleur, aux températures inférieures à celles qui provoquent leur formation.

Cette loi du déplacement de l'équilibre est demeurée fort longtemps méconnue; si cette loi a été si difficile à découvrir, c'est qu'elle est contredite dans un nombre immense de cas particuliers; c'est qu'elle est une loi incomplète et que la thermodynamique classique, dont elle est une suite logique, est elle-même une science incomplète, en désaccord avec un nombre immense de faits d'expérience.

Examinons quelques-unes de ces contradictions entre la loi du déplacement de l'équilibre par les variations de température et les expériences les plus certaines de la chimie.

L'eau gazeuse se forme, aux dépens de l'oxygène et de l'hydrogène, avec un dégagement de chaleur considérable; si donc nous envisageons un système chimique qui renferme les éléments de l'eau et si nous l'échauffons soit sous volume constant, soit sous pression constante, nous devons, d'après la loi du déplacement de l'équilibre, observer les phénomènes suivants :

A basse température, la plus grande partie des gaz en expérience sera à l'état de vapeur d'eau; au fur et à mesure que la température s'élèvera, la quantité de vapeur d'eau contenue dans le système ira en diminuant.

Or, si ces prévisions sont, à température élevée, confirmées par l'expérience, elles sont, au contraire, formellement contredites aux basses températures; au-dessous du rouge sombre, un système renfermant un mélange d'oxygène, d'hydrogène et de vapeur d'eau demeure en équilibre, quelle que soit sa composition, alors même qu'il serait composé d'oxygène et

d'hydrogène parfaitement secs ; c'est seulement à une température voisine du rouge sombre que ces gaz entrent en combinaison.

De même l'acide carbonique, l'acide sulfureux, se forment avec un fort dégagement de chaleur ; dans un système où l'oxygène est chauffé, sous volume constant, en présence du carbone ou du soufre, la proportion d'acide carbonique ou d'acide sulfureux devrait être très grande à basse température et diminuer sans cesse lorsque la température s'élève. Or, aux basses températures, l'oxygène peut être maintenu indéfiniment en présence du carbone ou du soufre sans entrer en combinaison avec ces corps ; c'est seulement au rouge que cette combinaison s'effectue ; à partir de cette température, les systèmes dont il s'agit se conforment à la loi du déplacement de l'équilibre par les variations de température.

Nous pourrons multiplier à l'infini ces exceptions opposées par des combinaisons exothermiques à la loi du déplacement de l'équilibre par les variations de température.

Les combinaisons endothermiques fournissent des contradictions analogues.

L'oxyde d'argent se forme avec absorption de chaleur aux dépens de l'oxygène et de l'argent ; prenons un système qui, sous volume invariable, renferme de l'oxygène, de l'argent, de l'oxyde d'argent ; dans un tel système, il devrait y avoir d'autant moins d'oxygène, d'autant plus d'oxyde d'argent, que la température est plus élevée ; et, en effet, tandis que l'oxygène n'attaque pas l'argent aux basses températures, l'oxyde d'argent se forme directement à température très élevée, comme l'ont montré Proust, H. Sainte-Claire Deville et Debray, MM. Troost et Hautefeuille ; mais, contrairement aux prévisions de la théorie, aux températures inférieures à 100° C, l'oxyde d'argent ne se décompose pas.

L'acide hyperruthénique, si bien étudié par H. Debray et par M. Joly, donne lieu à des remarques analogues ; formé avec absorption de chaleur à partir de l'oxygène et du bioxyde de

ruthénium, il se forme à haute température par l'action directe de l'oxygène sur le bioxyde de ruthénium, ce qui est conforme à la loi du déplacement de l'équilibre par les variations de température; mais, contrairement à cette loi, ce n'est qu'à partir de 107° C. que l'acide hyperruthénique liquide se décompose en bioxyde de ruthénium et oxygène; au-dessous de cette température, il demeure indécomposable.

On pourrait citer bon nombre de faits du même genre.

Toutes les exceptions que nous venons de signaler, toutes celles, infiniment plus nombreuses, que nous pourrions signaler, présentent un caractère commun :

Lorsque les propositions de la thermodynamique classique font prévoir qu'un système sera en équilibre dans certaines conditions, il demeure, en effet, en équilibre lorsqu'on le place dans ces conditions; mais il peut arriver qu'il demeure effectivement en équilibre dans des conditions où, selon la thermodynamique classique, il devrait subir certaines transformations.

Cette règle générale peut encore s'énoncer de la manière suivante :

Toutes les fois que la thermodynamique classique nous annonce l'impossibilité, pour un corps, de subir une certaine modification, la modification dont il s'agit ne peut, en effet, être réalisée expérimentalement; mais lorsque la thermodynamique classique annonce qu'un corps passera nécessairement d'un état à un autre, il arrive souvent que la modification annoncée ne se réalise pas.

Cette règle a été énoncée, avec une netteté particulière, par J. Moutier (1).

Nous avons proposé (2) de donner le nom de *faux équilibres* aux états d'équilibre qui sont expérimentalement réalisables

---

(1) J. Moutier, *Bulletin de la Société Philomathique*, séance du 10 janvier 1880. — *Sur quelques relations de la physique et de la chimie* (*Encyclopédie chimique de Frémy.* Introduction, t. II, 1881).

(2) P. Duhem, *Introduction à la mécanique chimique*, Ch. XII. Gand, 1893.

bien que la théorie thermodynamique classique les déclare impossibles ; au contraire, nous avons nommé ***équilibres véritables*** les états d'équilibre prévus par cette théorie ; l'expérience réalise toujours ces derniers états d'équilibre.

Nous nous proposons, dans ce qui va suivre, de développer et de compléter les théories thermodynamiques de telle manière qu'elles rendent compte, par une même analyse, des états de faux équilibre et des états d'équilibre véritable.

Tout d'abord, il est aisé de voir quelle est, parmi les hypothèses sur lesquelles repose la thermodynamique classique, celle qui exclut la possibilité des phénomènes de faux équilibre, celle qui, par conséquent, détermine une contradiction forcée entre les conséquences de la théorie et les faits d'expérience.

Nous avons donné un exposé des principes de la thermodynamique, que nous avons cherché à rendre aussi rigoureux que possible ; au cours de cet exposé, après avoir développé le principe de la conservation de l'énergie, et avant de développer le principe de Carnot, nous avons été amené à formuler l'hypothèse suivante (¹) :

Un système, défini par sa température absolue T *et par des variables normales* $\alpha, \beta, \ldots, \lambda$, *est maintenu en équilibre par des actions extérieures* A, B, ..., L *déterminées,* **sans aucune ambiguïté,** *en fonctions des variables* $\alpha, \beta, \ldots, \lambda, T$.

Cette détermination est exprimée par des équations :

$$(1) \quad \begin{cases} A = f_\alpha(\alpha, \beta, \ldots, \lambda, T), \\ B = f_\beta(\alpha, \beta, \ldots, \lambda, T), \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ L = f_\lambda(\alpha, \beta, \ldots, \lambda, T). \end{cases}$$

qui sont les *équations d'équilibre* du système.

(¹) P. Duhem, *Commentaire aux principes de la thermodynamique,* 2ᵉ Partie (*Journal de mathématiques pures et appliquées,* 4ᵉ série, t. IX, p. 337, 1893).

Ces équations (1), résolues par rapport à α, β, ..., λ, deviennent :

$$(2) \quad \left\{ \begin{array}{l} \alpha = h_A(A, B, \ldots, L, T), \\ \beta = h_B(A, B, \ldots, L, T), \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \lambda = h_L(A, B, \ldots, L, T). \end{array} \right.$$

Les fonctions h_A, h_B, ..., h_L ont, pour un système donné de valeurs de A, B, ..., L, T, un nombre limité ou illimité de déterminations ; mais, alors même qu'à chaque système de valeurs des variables A, B, ..., L, T correspondent des systèmes en nombre illimité de valeurs de fonctions h_A, h_B, ..., h_L, ces systèmes ne forment pas un ensemble continu.

Si donc nous cherchons un système de valeurs des variables α, β, ..., λ qui définisse un état d'équilibre du système matériel lorsqu'on le porte à la température T et qu'on le soumet aux actions extérieures A, B, ..., L, nous pourrons trouver un seul tel système de valeurs ou bien en trouver plusieurs ou bien encore une infinité, mais, dans ce dernier cas, cette infinité de systèmes de valeurs de α, β, ..., λ, *ne définira certainement pas un ensemble continu d'états d'équilibre du système.*

Or, cette supposition est contraire aux propriétés des systèmes qui présentent des états de faux équilibre ; prenons, par exemple, à 200° C., un système qui renferme de la vapeur d'eau et les éléments de cette vapeur d'eau, oxygène et hydrogène, sous la pression invariable de l'atmosphère ; quelle que soit la fraction du système qui a passé à l'état de combinaison, quelle que soit celle qui est demeurée libre, le système est en équilibre ; nous pouvons donc, à la même température de 200° C., sous la même pression d'une atmosphère, observer une infinité d'états d'équilibre du système, *et ces états d'équilibre forment une suite continue.*

Tous les faux équilibres donneraient lieu à des remarques analogues.

Les phénomènes de faux équilibre étant en contradiction avec l'une des hypothèses fondamentales sur lesquelles repose

la thermodynamique classique, il n'est plus étonnant que l'on constate la même contradiction entre ces phénomènes et les conséquences de cette théorie.

§ 2. *Analogie des faux équilibres avec les équilibres dus au frottement.*

Les faux équilibres que l'on rencontre en mécanique chimique ont leurs analogues parmi les équilibres purement mécaniques.

Considérons, par exemple, un corps qui glisse sur un plan incliné; d'après les théorèmes de la mécanique classique, ce corps ne peut être en équilibre sous l'action de la pesanteur; en réalité, pour un corps donné et un plan de nature donnée, il y aura équilibre toutes les fois que l'inclinaison du plan sera inférieure à une certaine limite; on dit, pour expliquer cette contradiction, que le corps *frotte* sur le plan et que *la mécanique classique ne tient pas compte du frottement.*

En analysant soit l'exemple que nous venons de donner, soit tout autre exemple d'équilibre où intervient le frottement, on parvient à la règle suivante:

Toutes les fois que la mécanique classique, où l'on fait abstraction du frottement, fait prévoir qu'un état du système étudié est un état d'équilibre, l'expérience confirme cette conclusion; mais il peut arriver que le système soit en équilibre dans des états qui ne sont pas des états d'équilibre pour la mécanique des corps sans frottement.

Cette règle fait éclater aux yeux l'analogie qui existe entre les équilibres mécaniques dus au frottement et les faux équilibres chimiques; l'analogie est d'autant plus profonde que, comme nous l'avons exposé ailleurs (1), la mécanique des corps privés de frottement est un cas particulier de la thermodynamique classique.

---

(1) *Commentaire aux principes de la thermodynamique* (*Journal de mathématiques pures et appliquées*, 4e série, t. VIII, p. 269. — T. IX, p. 293. — T. X, p. 203).

Reprenons l'exemple du corps pesant qui glisse sur un plan incliné; la théorie du frottement enseigne que si l'on désigne par N la pression du corps sur le plan, par f un coefficient positif qui dépend de la nature du corps et de la nature du plan, il faut et il suffit, pour l'équilibre du corps, que la composante de son poids suivant la ligne de plus grande pente du plan ne surpasse pas fN.

Soient P le poids du corps et α l'angle du plan incliné avec le plan horizontal; la pression N a pour valeur $P\cos\alpha$; la composante du poids suivant la ligne de plus grande pente du plan est $P\sin\alpha$; la condition d'équilibre est donc

$$P\sin\alpha \leqq fP\cos\alpha$$

ou

$$\tang\alpha \leqq f.$$

L'analyse de cet exemple ou de tout autre exemple analogue conduit à la règle suivante:

Les conditions d'équilibre d'un système à frottement s'expriment, non par des équations entre les forces agissantes et les variables, mais par des inégalités.

Par conséquent, *lorsque les forces agissantes sont données, l'état d'équilibre du système n'est pas déterminé; mais on peut observer une infinité d'états d'équilibre formant un ensemble continu.*

On voit, par ce qui précède, que l'étude du frottement et l'étude des faux équilibres auront d'étroites analogies, ou, plutôt, qu'elles ne formeront qu'une seule et même étude.

§ 3. *D'une opinion selon laquelle le frottement est purement apparent.*

Examinons, tout d'abord, une opinion très répandue touchant le frottement.

D'après cette opinion, les équations de la mécanique où l'on fait abstraction du frottement sont entièrement générales; mais nous les appliquons, au cours de nos théories, à des corps trop abstraits, à des corps parfaitement rigides, parfai-

tement polis, tandis que les corps naturels sont plus ou moins déformables et plus ou moins rugueux; de là des désaccords entre les prévisions de la mécanique et l'expérience; ces désaccords disparaîtraient tous si, au lieu d'appliquer les équations de la mécanique à des abstractions trop simplifiées pour représenter exactement les corps sur lesquels nous expérimentons, nous tenions compte, dans cette application, des rugosités et des déformations des corps naturels. Si donc, pour éliminer ces désaccords, nous introduisons dans les équations de la statique et de la dynamique un terme qu'elles ne renfermaient pas, ce n'est pas que nous regardions ces équations comme incomplètes et imparfaites; c'est seulement pour tenir compte en bloc, par l'introduction de ce terme *fictif,* des actions variées et compliquées qui expliquent le frottement, actions dont l'analyse explicite et détaillée est impossible.

Cette opinion est exposée avec une rare précision dans le plus récent et le plus complet des traités de mécanique parus en France, celui de M. P. Appell (1). « Jusqu'à présent, dit M. Appell, nous avons considéré les corps solides comme parfaitement rigides et parfaitement polis, et nous avons admis que si deux corps en repos ou en mouvement sont en contact par un point et peuvent glisser l'un sur l'autre, leur action mutuelle est normale au plan tangent commun en ce point. Cette hypothèse est contraire à l'expérience: les solides naturels ne sont ni parfaitement rigides, ni parfaitement polis. Quand deux solides naturels sont en contact, le contact n'a jamais lieu en un point unique; les deux corps subissent des déformations, généralement très petites, qui les mettent en contact suivant une petite portion de surface; ces déformations, permanentes si les corps sont en équilibre, sont variables quand les corps glissent l'un sur l'autre; il se produit alors des vibrations moléculaires et il se développe également de la chaleur ou de l'électricité, dont la production absorbe une partie du travail des forces motrices. On a trouvé qu'on peut

(1) P. Appell, *Traité de mécanique rationnelle,* t. I, p. 271. Paris, 1893.

introduire ces phénomènes compliqués dans le calcul, en supposant qu'à la réaction normale des deux corps en contact se joigne une réaction tangentielle appelée *frottement.* »

Dans ses *Leçons sur le frottement* (1), qui constituent l'ensemble le plus considérable de recherches analytiques sur cette difficile question, M. P. Painlevé introduit la force de *frottement de glissement* comme une force dont l'intervention dans les équations de la dynamique est logiquement nécessaire, au même titre que la *force de liaison* considérée par la mécanique classique; mais, en ce qui concerne le *frottement de roulement* et le *frottement de pivotement,* M. P. Painlevé s'exprime (2) à peu près exactement dans les termes employés par M. P. Appell au sujet du *frottement de glissement.*

L'opinion que nous venons d'exposer est en grande partie fondée; l'observation la plus vulgaire suffit à montrer qu'une part importante des effets que l'on attribue au frottement provient assurément des rugosités et des déformations des corps en contact; il suffit, pour s'en convaincre, de remarquer que les frottements diminuent au fur et à mesure que l'on prend des corps plus durs et plus polis; mais ces observations ne sauraient cependant nous démontrer que le frottement n'est jamais qu'une apparence, qu'un effet qui s'expliquerait complètement, si l'on pouvait tenir compte des rugosités et des déformations, au moyen des lois de la mécanique classique.

§ 4. *D'une opinion analogue relative aux phénomènes de faux équilibre.*

Une opinion qui, par certains points, se rapproche de la précédente, a été émise par M. J. Willard Gibbs (3) touchant les faux équilibres que nous présente la mécanique chimique. La contradiction que ces faux équilibres manifestent entre les prévisions de la thermodynamique et l'expérience n'aurait pas

(1) P. Painlevé, *Leçons sur le frottement.* Paris, 1895.
(2) P. Painlevé, *loc. cit.*, p. 106.
(3) J. W. Gibbs, *On the equilibrium of heterogeneous substances (Transactions of the Academy of Connecticut,* vol. III, p. 129 et p. 416).

pour cause une imperfection, une insuffisance des principes généraux de la thermodynamique ; elle s'expliquerait par la simplicité exagérée des systèmes fictifs pris comme images des corps réels ; elle disparaîtrait en compliquant quelque peu le système abstrait auquel on applique les formules générales de la thermodynamique.

Pour traiter les équilibres chimiques, on regarde les systèmes que l'on étudie comme formés d'une ou plusieurs masses rigoureusement homogènes dans toute leur étendue, dont les diverses parties n'exercent l'une sur l'autre aucune action ; or, pour se figurer d'une manière satisfaisante les systèmes naturels sur lesquels nous expérimentons, il convient d'adopter un mode de représentation plus compliqué ; les corps qui les composent ont une constitution variable au voisinage des surfaces par lesquelles ils confinent l'un à l'autre ; leurs diverses masses élémentaires exercent les unes sur les autres des actions sensibles seulement à petite distance, mais très énergiques ; ces actions expliquent les phénomènes de capillarité ; ces actions expliquent aussi les phénomènes de faux équilibre, que ne prévoyait pas l'application de la thermodynamique classique à des images trop simplifiées des systèmes naturels.

Cette opinion de M. J. W. Gibbs renferme, assurément, une grande part de vérité ; la considération du terme nouveau que les actions capillaires introduisent dans l'expression du potentiel thermodynamique d'un système rend raison, d'une manière satisfaisante, d'un certain nombre de phénomènes de faux équilibre ; elle montre, par exemple, pourquoi une bulle de vapeur ne peut commencer à se former au sein d'un liquide homogène, tandis que le liquide peut se vaporiser là où préexiste une bulle de vapeur ou de gaz ; ainsi se trouvent expliqués les *retards d'ébullition* (1) que, dès 1871, W. Thomson (2) avait rattachés aux actions capillaires.

---

(1) P. Duhem, *Applications de la thermodynamique aux phénomènes capillaires* (*Annales de l'École normale supérieure*, 3e série, t. II, p. 207, 1885).

(2) W. Thomson, *On the equilibrium of vapour at a curved surface of liquid.* (*Philosophical Magazine*, 4e série, t. XLII, p. 448, 1871).

Des considérations semblables de tout point à celles qui rendent compte des retards d'ébullition, expliquent les phénomènes suivants :

Retard à la condensation de la vapeur d'eau comprimée au delà du point de saturation, retard auquel met fin l'introduction de gouttelettes liquides ou de poussières solides.

Sursaturation des dissolutions gazeuses, qui cesse par l'introduction d'une bulle de gaz.

Retard de décomposition de certains composés endothermiques (eau oxygénée, acide azoteux), retard qui cesse par l'introduction d'une bulle gazeuse ou de corps poreux ayant condensé des gaz.

De ces phénomènes, on en doit certainement rapprocher d'autres, qui semblent susceptibles d'une interprétation analogue :

La *surfusion d'un liquide,* qui cesse par l'introduction d'une parcelle du solide à produire.

La *sursaturation d'une dissolution saline,* à laquelle met fin la chute d'une parcelle solide du sel à précipiter ou d'un sel isomorphe.

Le *retard de transformation* d'une forme cristalline en une autre ; par exemple le retard de transformation du soufre monoclinique en soufre rhombique, à la température ordinaire, retard qui cesse par le contact d'une parcelle de soufre rhombique.

C'est également aux actions capillaires que l'on doit attribuer les propriétés des corps hygrométriques (1) et une foule de phénomènes qui s'observent au contact des corps poreux.

En résulte-t-il que tous les phénomènes de faux équilibre doivent s'expliquer de la sorte? Nous l'avons pensé (2), mais notre avis a changé sur ce point.

(1) P. Duhem, *Sur les corps hygrométriques* (*Journal de physique,* 2e série, t. V, p. 103, 1886).

(2) P. Duhem, *Introduction à la mécanique chimique,* Chapitre XII, § 4 et § 5. Gand, 1893.

§ 5. *Les équations de la mécanique et de la thermodynamique classiques sont-elles générales?*

Beaucoup de faux équilibres sont donc, à n'en pas douter, des faux équilibres apparents; si les faits d'expérience sont en désaccord avec les prévisions de la thermodynamique classique, ce n'est pas que ces dernières soient inexactes ou incomplètes, mais seulement qu'on les a appliquées à des représentations trop simplifiées des corps sur lesquels on opérait.

En est-il de même dans tous les cas? Tous les effets attribués au frottement ou rangés dans la catégorie des faux équilibres doivent-ils s'expliquer par l'emploi des équations classiques de la mécanique et de la thermodynamique, mais en faisant intervenir des complications, inaperçues au premier abord, des systèmes étudiés?

Posée ainsi, la question ne saurait avoir de réponse; on peut toujours admettre que les faux équilibres mécaniques et chimiques s'expliqueront en appliquant les équations de la mécanique et de la thermodynamique classiques à des systèmes dont la complication, encore inconnue, sera découverte plus tard; c'est une hypothèse que l'on ne peut soumettre à la discussion.

La question, ce me semble, doit être posée de la manière suivante: *Les lois de la mécanique et de la thermodynamique classiques sont-elles, comme les lois de la géométrie, dss conséquences logiques d'hypothèses qui ne soulèvent aucun doute?*

Si la réponse à cette question est affirmative, une contradiction entre les lois de la thermodynamique classique et l'expérience ne pourra jamais être qu'apparente; elle pourra toujours se lever non point par l'introduction d'un terme complémentaire dans les équations fondamentales de la thermodynamique, mais par une plus grande complexité du système abstrait, reproduction schématique des corps sur lesquels on expérimente, auquel on applique ces équations.

Si, au contraire, on répond à cette question par la négative;

si l'on regarde l'établissement des lois de la mécanique et de la thermodynamique classiques comme exigeant l'emploi de certaines hypothèses arbitraires, il ne sera nullement interdit de renoncer à ces hypothèses pour les remplacer par des suppositions plus compréhensives, de compléter les équations généralement admises par l'introduction de nouveaux termes et l'on pourra s'efforcer de rendre compte, au moyen de ces termes complémentaires, de classes de phénomènes jusqu'ici inexpliqués.

Or, l'alternative ne saurait nous embarrasser.

L'établissement des équations de la thermodynamique classique et, partant, de la mécanique des corps dénués de frottement, qui en est une branche particulière, suppose, entre autres, une hypothèse entièrement arbitraire; cette hypothèse, que nous avons rappelée au § 1, est la suivante : Lorsqu'on se donne l'état d'un système, les actions extérieures capables de le maintenir en équilibre dans cet état sont déterminées sans ambiguïté par des équations dites *conditions d'équilibre* du système.

Rien ne nous contraint d'admettre cette hypothèse; si nous y renonçons, si nous rejetons pour un système l'existence des équations d'équilibre, il nous sera permis d'introduire dans les lois de la mécanique et de la thermodynamique des propositions que cette hypothèse exclurait et de chercher, par là, à rendre compte des phénomènes de faux équilibre et de frottement que ce système peut présenter.

§ 6. *Des modifications permanentes et de l'hysteresis.*

Nous avons déjà suivi cette voie dans un autre travail (1). Nous avons montré que l'introduction d'un terme nouveau

(1) P. Duhem, *Sur les déformations permanentes et l'hysteresis* (*Comptes rendus*, t. CXVIII, p. 974, 1894). — *Sur les déformations permanentes et l'hysteresis,* Mémoires présentés à la classe des Sciences de l'Académie de Belgique le 13 octobre 1894, le 11 mars 1895 et le 3 août 1895 (*Mémoires couronnés de l'Académie de Belgique*, t. LIV, 1895).

dans les équations de la statique permettait d'expliquer les déformations élastiques permanentes, les phénomènes de la trempe du verre, les modifications permanentes que le soufre éprouve lorsqu'on le chauffe, enfin l'hysteresis magnétique.

C'est dans une voie analogue, mais cependant distincte, que nous chercherons l'explication du frottement et des faux équilibres.

PREMIÈRE PARTIE [1]

DE LA VISCOSITÉ

CHAPITRE PREMIER

De la viscosité en général.

§ 1. *Diverses hypothèses émises touchant la viscosité.*

Nous serons guidés, dans le choix des hypothèses relatives au frottement, par l'étude de la *viscosité,* étude que nous avons déjà ébauchée ailleurs [2] et que nous allons reprendre d'une manière approfondie.

La considération de la viscosité s'est présentée pour la première fois dans l'étude des mouvements des fluides.

D'Alembert avait déduit les équations du mouvement des corps fluides des équations de leur équilibre au moyen du principe qui a gardé le nom de l'illustre géomètre et dont Lagrange a fait le fondement de la dynamique classique. Dans un grand nombre de cas, les équations de l'hydrodynamique, déduites du principe de d'Alembert, ne s'accordent point avec

---

(1) Le manuscrit de cette partie a éte déposé sur le bureau de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux le 20 février 1895. En même temps, M. Ladislas Natenson présentait à l'Académie de Cracovie, sous ce titre : *Sur les lois des phénomènes irréversibles* (*Bulletin international de l'Académie de Cracovie,* mars 1896), un mémoire où sont développées des idées analogues à celles que l'on trouvera ici, touchant la viscosité ; qu'il nous soit permis de nous féliciter de cette concordance.

(2) P. Duhem, *Commentaire aux principes de la thermodynamique,* 3e Partie (*Journal de mathématiques pures et appliquées,* 4e série, t. X, p. 203, 1894).

les résultats de l'expérience; on dit alors que le fluide est *visqueux*.

Navier ([1]) s'est proposé le premier de donner une théorie de la viscosité des fluides incompressibles; pour former cette théorie, il ne révoqua pas en doute l'exactitude du principe de d'Alembert; mais il supposa que l'on devait appliquer ce principe à des systèmes autrement constitués que ceux que l'on avait imaginés jusque-là pour représenter les corps fluides. Au lieu de les traiter comme des systèmes matériels continus, soumis seulement à des actions extérieures, Navier, conformément aux idées de Laplace, les regarde comme formés de points matériels distincts entre lesquels agissent certaines actions moléculaires, sensibles seulement à de très petites distances. « Nous admettrons, dit-il, que, dans un fluide en mouvement, deux molécules qui s'approchent l'une de l'autre se repoussent plus fortement et que deux molécules qui s'éloignent l'une de l'autre se repoussent moins fortement qu'elles ne le feraient si leur distance mutuelle ne changeait pas ; et nous prendrons pour principe, dans les recherches suivantes, que, par l'effet du mouvement d'un fluide, les actions répulsives des molécules sont augmentées ou diminuées d'une quantité proportionnelle à la vitesse avec laquelle les molécules s'approchent ou s'éloignent les unes des autres. »

Poisson ([2]), traitant de son côté la viscosité des fluides, en cherche également la raison non pas dans une modification des équations mêmes de la dynamique, mais dans l'intervention d'actions moléculaires qui sont aussi celles qui expliquent la rigidité des solides élastiques.

([1]) Navier, *Mémoire sur les lois du mouvement des fluides*, lu à l'Académie des Sciences le 18 mars 1822 (*Mémoires de l'Académie des Sciences pour l'année 1823*, t. VI, p. 389).

([2]) Poisson, *Sur les équations générales de l'équilibre et du mouvement des corps solides élastiques et fluides* (*Journal de l'École polytechnique*, 20e cahier, t. XIII, p. 1, 1831).

Stokes (¹), en étudiant la même question, introduit dans les équations de l'hydrodynamique les termes relatifs à la viscosité sans aucune explication sur l'origine de ces termes.

Lord Rayleigh (²), étudiant d'une manière générale la viscosité d'un système en mouvement, se contente de l'attribuer « au frottement et aux autres causes de dissipation de l'énergie ».

Il n'est d'ailleurs pas douteux qu'une partie de la viscosité des fluides n'est qu'une viscosité *apparente*, destinée à tenir compte de petits mouvements tourbillonnaires que l'on ne veut point considérer directement, afin de se borner à la considération des *vitesses moyennes*, variables d'une manière continue, d'une partie à l'autre de la masse fluide. M. Boussinesq (³) a donné de grands développements à l'étude de cette viscosité apparente, dont on doit nécessairement tenir compte si l'on veut que l'hydraulique cesse d'être, selon l'expression de Saint-Venant (⁴), une *désespérante énigme*.

Dans notre *Commentaire aux principes de la thermodynamique*, nous avons considéré les termes relatifs à la viscosité comme des termes figurant essentiellement et nécessairement dans les équations du mouvement de tout système; nous conserverons ici cette manière de voir, qui d'ailleurs n'exclut nullement l'existence, à côté des termes qui représentent la vicosité réelle, de termes correspondant à une viscosité apparente et tenant compte en bloc de petites perturbations locales que l'on ne veut pas analyser en détail.

(¹) Stokes, *On the theories of the internal friction of fluids in motion, and of the equilibrium and motion of elastics solids* (*Cambridge Philos. Society*, vol. III, p. 287, 1845. *Stokes papers*, t. I, p. 75).

(²) Lord Rayleigh, *Some general theorems relating to vibrations* (*Proceedings of the London mathematical Society*, vol. IV, p. 357, 1873). — *Theory of sound*, t. I, § 82.

(³) Boussinesq, *Essai sur la théorie des eaux courantes* (*Mémoires des Savants étrangers*, t. XXIII).

(⁴) De Saint-Venant, *Sur l'hydraulique des cours d'eaux* (*Comptes rendus*, t. LXXIV, 1872).

§ 2. *Vicosité dans un système de température uniforme, indépendant des corps extérieurs.*

Considérons un sytème *indépendant des corps extérieurs* (1), ayant la même température en tous ses points. Soient T cette température et $\alpha, \beta, \ldots, \lambda$ les variables *normales* qui, jointes à la température T, définissent l'état du système. Soit $\mathcal{F}(\alpha, \beta, \ldots, \lambda, T)$ le potentiel thermodynamique interne du système ; soit $\mathfrak{T}$ la force vive ; soient enfin A, B, ..., L les actions extérieures qui sollicitent le système ; posons, pour abréger,

$$\frac{d\alpha}{dt} = \alpha', \frac{d\beta}{dt} = \beta', \ldots, \frac{d\lambda}{dt} = \lambda'.$$

Nous aurons (2)

$$(3) \qquad \left\{ \begin{array}{l} A + \dfrac{\partial(\mathfrak{T} - \mathcal{F})}{\partial \alpha} - \dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \alpha'} + f_\alpha = 0, \\ B + \dfrac{\partial(\mathfrak{T} - \mathcal{F})}{\partial \beta} - \dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \beta'} + f_\beta = 0, \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ L + \dfrac{\partial(\mathfrak{T} - \mathcal{F})}{\partial \lambda} - \dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \lambda'} + f_\lambda = 0. \end{array} \right.$$

Dans ces égalités, $f_\alpha, f_\beta, \ldots, f_\lambda$ sont les *résistances passives* ou *résistances de viscosité* qui ont leur siège dans le système. Ces diverses quantités sont supposées dépendre :

1° Des variables $\alpha, \beta, \ldots, \lambda$, T qui définissent l'état du système étudié ;

2° Des quantités $\frac{d\alpha}{dt}, \frac{d\beta}{dt}, \ldots, \frac{d\lambda}{dt}$.

---

(1) P. Duhem, *Commentaire aux principes de la thermodynamique*, 1re Partie, Chapitre I, n° 5 (*Journal de mathématiques pures et appliquées*, 4e série, t. VIII, p. 280, 1892).

(2) P. Duhem, *loc. cit.*, 3e Partie, Chapitre II, n° 2 (*Journal de mathématiques pures et appliquées*, 4e série, t. X, p. 223, 1894).

Elles s'annulent lorsque l'on a

$$\frac{d\alpha}{dt}=0, \frac{d\beta}{dt}=0, \ldots, \frac{d\lambda}{dt}=0,$$

Hors de ce cas, le travail des résistances de viscosité

$$\left(f_\alpha \frac{d\alpha}{dt}+f_\beta \frac{d\beta}{dt}+\ldots+f_\lambda \frac{d\lambda}{dt}\right) dt$$

ne peut être que négatif; toutefois, ce travail ne dépend pas du déplacement absolu que le système subit dans l'espace pendant le temps dt; il ne dépend que du changement d'état des diverses parties du système et du changement de position relative de ses diverses parties; si le système éprouve seulement un déplacement d'ensemble sans que ces diverses parties changent d'état ou de position relatives, ce travail est nul.

La quantité de chaleur dégagée par une modification infiniment petite d'un système indépendant des corps extérieurs, dont tous les points sont à la même température, a pour valeur

$$dQ = -(R_\alpha d\alpha + R_\beta d\beta + \ldots + R_\lambda d\lambda + C dT) \tag{4}$$

R_α, R_β, ..., R_λ, C ayant des valeurs qui, d'après le principe de la conservation de l'énergie, vérifient les égalités

$$(5)\quad \left\{\begin{array}{l}
E\dfrac{\partial U}{\partial \alpha}-\dfrac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \alpha}+\dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \alpha'}-A=ER_\alpha, \\
E\dfrac{\partial U}{\partial \beta}-\dfrac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \beta}+\dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \beta'}-B=ER_\beta, \\
\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
E\dfrac{\partial U}{\partial \lambda}-\dfrac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \lambda}+\dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \lambda'}-L=ER_\lambda, \\
E\dfrac{\partial U}{\partial T} \qquad\qquad\qquad\qquad\quad =EC,
\end{array}\right.$$

égalités dans lesquelles U désigne l'énergie interne du système

Si l'on observe que l'on a

$$EU=\mathcal{F}-T\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T},$$

ces égalités (5) peuvent encore s'écrire :

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \alpha} - T\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha \partial T} - \frac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \alpha} + \frac{d}{dt}\frac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \alpha'} - A = ER_\alpha,\\
&\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \beta} - T\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \beta \partial T} - \frac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \beta} + \frac{d}{dt}\frac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \beta'} - B = ER_\beta,\\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\\
&\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \lambda} - T\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \lambda \partial T} - \frac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \lambda} + \frac{d}{dt}\frac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \lambda'} - L = ER_\lambda,\\
&- T\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial T^2} = EC
\end{aligned}$$

ou bien, en vertu des égalités (3),

$$(6)\qquad \left\{\begin{aligned}
ER_\alpha &= - T\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha \partial T} + f_\alpha,\\
ER_\beta &= - T\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \beta \partial T} + f_\beta,\\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\\
ER_\lambda &= - T\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \lambda \partial T} + f_\lambda,\\
EC &= - T\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial T^2}.
\end{aligned}\right.$$

L'entropie S du système vérifie l'égalité

$$ES = - T\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T},$$

en sorte que les égalités (6) peuvent encore s'écrire de la manière suivante :

$$(7)\qquad \left\{\begin{aligned}
R_\alpha &= T\frac{\partial S}{\partial \alpha} + \frac{f_\alpha}{E},\\
R_\beta &= T\frac{\partial S}{\partial \beta} + \frac{f_\beta}{E},\\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\\
R_\lambda &= T\frac{\partial S}{\partial \lambda} + \frac{f_\lambda}{E},\\
C &= T\frac{\partial S}{\partial T}.
\end{aligned}\right.$$

D'après les égalités (4) et (7), la quantité de chaleur dégagée par le système durant une modification élémentaire a pour valeur

$$dQ = -\,T\,dS - \frac{1}{E}\left(f_\alpha \frac{d\alpha}{dt} + f_\beta \frac{d\beta}{dt} + \ldots + f_\lambda \frac{d\lambda}{dt}\right) dt.$$

On a donc

$$\frac{dQ}{T} = -\,dS - \frac{1}{ET}\left(f_\alpha \frac{d\alpha}{dt} + f_\beta \frac{d\beta}{dt} + \ldots + f_\lambda \frac{d\lambda}{dt}\right) dt,$$

et, en intégrant pour un cycle fermé,

$$(8) \qquad \int \frac{dQ}{T} = -\frac{1}{E}\int \frac{f_\alpha \frac{d\alpha}{dt} + f_\beta \frac{d\beta}{dt} + \ldots + f_\lambda \frac{d\lambda}{dt}}{T}\, dt.$$

Or, sauf pour une modification qui se réduit à un déplacement d'ensemble du système, on a

$$(9) \qquad f_\alpha \frac{d\alpha}{dt} + f_\beta \frac{d\beta}{dt} + \ldots + f_\lambda \frac{d\lambda}{dt} < 0.$$

Donc, *à moins que le cycle fermé considéré ne se réduise à une suite de déplacements d'ensemble du système, ramenant ce système à sa position primitive, on aura l'inégalité*

$$(10) \qquad \int \frac{dQ}{T} > 0.$$

C'est la célèbre inégalité de Clausius.

§ 3. *Viscosité dans un système formé de parties de températures différentes, indépendantes les unes des autres et des corps extérieurs.*

Du cas précédent, on déduit aisément les lois relatives à ce cas, comme nous l'avons montré ailleurs [1]; il n'est point nécessaire de rien ajouter ici à ce que nous avons établi touchant un pareil système.

---

[1] *Commentaire aux principes de la thermodynamique*, 3e Partie, Chapitre II, n° 6 (*Journal de mathématiques pures et appliquées*, 4e série, t. X, p. 235).

§ 4. *Viscosité dans un système formé de parties portées à des températures différentes, qui présentent entre elles des liaisons bilatérales, mais sont indépendantes des corps extérieurs.*

Il est, au contraire, nécessaire de revenir en détail sur le cas que nous venons de définir et que nous n'avions point traité, jusqu'ici (1), d'une manière entièrement exacte.

Supposons un système formé de plusieurs parties, deux par exemple, que nous désignerons par les indices 1 et 2, et que nous supposerons indépendantes les unes des autres. Chacune des deux parties a une température uniforme, mais la température absolue T_1 de la partie 1 est différente de la température absolue T_2 de la partie 2.

La partie 1, considérée isolément, a une énergie interne Υ_1 et un potentiel thermodynamique interne $\mathfrak{F}_1$.

La partie 2, considérée isolément, a une énergie interne Υ_2 et un potentiel thermodynamique interne $\mathfrak{F}_2$.

Le système formé de ces deux parties a une énergie interne U donnée par l'égalité

$$U = \Upsilon_1 + \Upsilon_2 + \Psi,$$

Ψ étant une fonction dont nous avons fixé les caractères dans notre *Commentaire aux principes de la thermodynamique.*

Le potentiel thermodynamique interne du système sera

$$\mathfrak{F} = \mathfrak{F}_1 + \mathfrak{F}_2 + E\Psi.$$

Soient α_1, β_1, ..., λ_1 les variables normales qui définissent la partie 1, considérée comme un système indépendant; soient α_2, β_2, ..., λ_2, les variables normales qui définissent la partie 2, considérée comme un système indépendant.

(1) *Commentaire aux principes de la thermodynamique,* 3e Partie, Chapitre III, n° 7 (*Journal de mathématiques pures et appliquées,* 4e série, t. X, p. 255).

Considérons une modification, réelle ou virtuelle, en laquelle chacune des parties 1 et 2 conserve sa température; soient

$$\delta\alpha_1, \ldots, \delta\lambda_1, \delta\alpha_2, \ldots, \delta\lambda_2,$$

les variations qui définissent cette modification. Nous aurons, quelles que soient ces variations,

$$(11)\quad \begin{aligned} &\left[A_1 - \frac{\partial(\mathcal{F}_1 - \mathfrak{T}_1)}{\partial\alpha_1} - \frac{d}{dt}\frac{\partial\mathfrak{T}}{\partial\alpha_1'} + f_{\alpha_1}\right]\delta\alpha_1 \\ &+ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ &+ \left[L_2 - \frac{\partial(\mathcal{F}_2 - \mathfrak{T}_2)}{\partial\lambda_2} - \frac{d}{dt}\frac{\partial\mathfrak{T}}{\partial\lambda_2'} + f_{\lambda_2}\right]\delta\lambda_2 = 0. \end{aligned}$$

C'est la formule fondamentale du mouvement des systèmes étudiés.

Imaginons maintenant que les parties 1 et 2 présentent certaines liaisons bilatérales, indépendantes les unes des autres, exprimées par les équations

$$(12)\quad \begin{cases} M_1\delta\alpha_1 + \ldots + P_1\delta\lambda_1 + M_2\delta\alpha_2 + \ldots + P_2\delta\lambda_2 = 0, \\ M_1'\delta\alpha_1 + \ldots + P_1'\delta\lambda_1 + M_2'\delta\alpha_2 + \ldots + P_2'\delta\lambda_2 = 0, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{cases}$$

La première de ces liaisons suppose les parties 1 et 2 en contact soit en un point, soit en plusieurs points, soit en un nombre illimité de points formant une ligne ou une surface. Considérons la portion du corps 1 et la portion du corps 2 qui sont infiniment voisines de l'un des points de contact; supposons qu'à l'instant t la vitesse relative de ces deux parties soit infiniment petite; nous dirons que les parties 1 et 2 sont, à l'instant t, soudées en ce point; s'il en est de même de tous les points de contact correspondant à la première liaison, nous dirons qu'à l'instant t, cette liaison constitue une *soudure*.

Nous emploierons un langage analogue pour les autres liaisons.

Nous supposerons que l'on puisse placer les corps 1 et 2

qui constituent le système de telle sorte qu'ils soient infiniment rapprochés sans se toucher, puis établir entre eux d'abord les contacts correspondant à la première liaison (12), puis les contacts correspondant à la seconde liaison (12), etc.

Soient U et $\mathcal{F}$ l'énergie interne et le potentiel thermodynamique interne du système infiniment voisin de l'état où il présente les liaisons (12), mais où, cependant, les contacts correspondant à ces liaisons ne sont pas encore établis; ces fonctions sont déterminées par les définitions rappelées au commencement de ce paragraphe; lorsque les parties 1 et 2 tendent à venir au contact, ces fonctions tendent vers des limites que nous désignerons par les mêmes lettres U et $\mathcal{F}$ et que nous nommerons énergie interne et potentiel thermodynamique interne du système à liaisons.

Soient $\mathfrak{T}_1$, $\mathfrak{T}_2$, la force vive du corps 1 et la force vive du corps 2.

Soient $A_1, \ldots, L_1$ les actions que les corps étrangers au système exercent sur le corps 1 ; $A_2, \ldots, L_2$ les actions que les corps étrangers au système exercent sur les corps 2.

Cela posé, nous formulerons les hypothèses suivantes, qui se déduisent, par une extension naturelle, des résultats déjà obtenus.

Hypothèse I. — *Si l'on désigne par* $\delta\alpha_1, \ldots, \delta\lambda_1, \delta\alpha_2, \ldots, \delta\lambda_2$ *des quantités quelconques vérifiant les inégalités* (12), *on a, à tout instant t du mouvement du système, l'égalité*

$$
(13) \qquad \begin{aligned}
&\left[A_1 - \frac{\partial(\mathcal{F} - \mathfrak{T}_1)}{\partial\alpha_1} - \frac{d}{dt}\frac{\partial\mathfrak{T}_1}{\partial\alpha_1'} + g_{\alpha_1}\right]\delta\alpha_1 \\
&+ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
&+ \left[L_2 - \frac{\partial(\mathcal{F} - \mathfrak{T}_2)}{\partial\lambda_2} - \frac{d}{dt}\frac{\partial\mathfrak{T}_2}{\partial\lambda_2'} + g_{\lambda_2}\right]\delta\lambda_2 = 0.
\end{aligned}
$$

Hypothèse II. — *Les fonctions* $g_{\alpha_1}, \ldots, g_{\lambda_2}$ *dépendent de*

$$
\alpha_1, \ldots, \lambda_1, T_1, \alpha_2, \ldots, \lambda_2, T_2,
$$
$$
\frac{d\alpha_1}{dt}, \ldots, \frac{d\lambda_1}{dt}, \quad \frac{d\alpha_2}{dt}, \ldots, \frac{d\lambda_2}{dt}.
$$

Elles s'annulent toutes si la seule modification éprouvée par le système pendant le temps dt est un mouvement d'ensemble qui n'altère ni l'état, ni la position relative de ses diverses parties.

HYPOTHÈSE III. — *Hors ce cas, l'expression*

$$g_{\alpha_1} \frac{d\alpha_1}{dt} + \ldots + g_{\lambda_1} \frac{d\lambda_1}{dt} + g_{\alpha_2} \frac{d\alpha_2}{dt} + \ldots + g_{\lambda_2} \frac{d\lambda_2}{dt}$$

ne peut être que négative.

HYPOTHÈSE IV. — Comparons deux systèmes infiniment peu différents l'un de l'autre et animés de vitesses infiniment peu différentes; le premier présente certaines liaisons, correspondant à certains contacts; dans le second, ces contacts sont infiniment près d'être établis, mais ne le sont point encore. Dans le premier, les résistances de viscosité sont

$$g_{\alpha_1}, \ldots, g_{\lambda_1}, g_{\alpha_2}, \ldots, g_{\lambda_2};$$

dans le second, ces résistances sont

$$h_{\alpha_1}, \ldots, h_{\lambda_1}, h_{\alpha_2}, \ldots, h_{\lambda_2}.$$

Les différences

$$(g_{\alpha_1} - h_{\alpha_1}), \ldots (g_{\lambda_1} - h_{\lambda_1}), (g_{\alpha_2} - h_{\alpha_2}), \ldots, (g_{\lambda_2} - h_{\lambda_2})$$

sont déterminées lorsque l'on connaît, pour chacun des points de contact qui existent dans le premier système et n'existent pas dans le second, l'état des portions de matière qui sont infiniment voisines du point de contact et la vitesse relative de l'une des deux parties en contact par rapport à l'autre.

Ces différences s'annulent si les liaisons qui existent dans le premier système et manquent dans le second sont des soudures.

Hypothèse V. — *Hors ce cas, la différence*

$$g_{\alpha_1}\frac{d\alpha_1}{dt}+\ldots+g_{\lambda_1}\frac{d\lambda_1}{dt}+g_{\alpha_2}\frac{d\alpha_2}{dt}+\ldots+g_{\lambda_2}\frac{d\lambda_2}{dt}$$
$$-h_{\alpha_1}\frac{d\alpha_1}{dt}-\ldots-h_{\lambda_1}\frac{\partial\lambda_1}{dt}-h_{\alpha_2}\frac{d\alpha_2}{dt}-\ldots-h_{\lambda_2}\frac{d\lambda_2}{dt}$$

est assurément negative; elle ne dépend, elle aussi, que de l'état et des vitesses relatives des parties en contact.

Ces hypothèses posées, considérons deux systèmes infiniment peu différents l'un de l'autre et dont les diverses parties sont animées de vitesses infiniment peu différentes; le premier est composé par les deux corps 1 et 2, infiniment près de présenter les contacts qui correspondent aux diverses liaisons (12), mais, cependant, encore indépendants l'un de l'autre; dans le second, les contacts correspondant à la première liaison (12) sont établis; les autres sont infiniment près de l'être, mais ne le sont pas encore.

Dans le premier système, les résistances de viscosité sont

$$f_{\alpha_1},\ \ldots,\ f_{\lambda_1},\ f_{\alpha_2},\ \ldots,\ f_{\lambda_2}.$$

Si la première liaison (12) est une soudure, elles ont la même valeur dans le second système; sinon, elles ont pour valeur

$$(f_{\alpha_1}+F_{\alpha_1}),\ \ldots,\ (f_{\lambda_1}+f_{\lambda_1}),\ (f_{\alpha_2}+F_{\alpha_2}),\ \ldots,\ (f_{\lambda_2}+F_{\lambda_2}),$$

$F_{\alpha_1}, \ldots, F_{\lambda_1}, F_{\alpha_2}, \ldots, F_{\lambda_2}$ dépendent de l'état que présentent les parties des corps 1 et 2 qui deviennent infiniment voisines par les contacts considérés et de la vitesse relative de chacune de ces parties par rapport à la partie qu'elle touche. L'expression

$$F_{\alpha_1}\frac{d\alpha_1}{dt}+\ldots+F_{\lambda_1}\frac{d\lambda_1}{dt}+\ldots+F_{\lambda_2}\frac{d\lambda_2}{dt}$$

est une quantité négative qui ne dépend que de l'état et des vitesses relatives des parties que la première liaison (12) met en contact.

Si, maintenant, nous établissons la seconde liaison (12), nous prouverons d'une manière analogue que nous devons

avoir, pour résistances de viscosité, des expressions de la forme

$$f_{\alpha_1} + F_{\alpha_1} + F'_{\alpha_1},$$
$$\dots\dots\dots\dots$$
$$f_{\lambda_2} + F_{\lambda_2} + F'_{\lambda_2},$$

les quantités $F'_{\alpha_1}, \dots, F'_{\lambda_2}$, s'annulant si la liaison établie par la seconde égalité (12) est une soudure ; sinon, les quantités $F'_{\alpha_1}, \dots, F'_{\lambda_2}$ ne dépendent que de l'état et des vitesses relatives des parties infiniment voisines des contacts établis par cette liaison ; l'expression essentiellement négative

$$F'_{\alpha_1} \frac{d\alpha_1}{dt} + \dots + F'_{\lambda_2} \frac{d\lambda_2}{dt}$$

dépend des mêmes variables.

Ainsi, pour tout système de valeurs $\delta\alpha_1, \dots, \delta\lambda_1, \delta\alpha_2, \dots, \delta\lambda_2$, qui vérifie les égalités (12), on a

$$(14) \quad \begin{aligned} &\left[A_1 - \frac{\partial(\mathfrak{F} - \mathfrak{T})}{\partial\alpha_1} - \frac{d}{dt}\frac{\partial\mathfrak{T}}{\partial\alpha'_1} + f_{\alpha_1} + F_{\alpha_1} + F'_{\alpha_1} + \dots\right]\delta\alpha_1 \\ &+ \dots\dots\dots\dots \\ &+ \left[L_2 - \frac{\partial(\mathfrak{F} - \mathfrak{T})}{\partial\lambda_2} - \frac{d}{dt}\frac{\partial\mathfrak{T}}{\partial\lambda'_2} + f_{\lambda_2} + F_{\lambda_2} + F'_{\lambda_2} + \dots\right]\delta\lambda_2 = 0 \end{aligned}$$

avec les inégalités

$$(15) \quad \left\{ \begin{aligned} &\left(f_{\alpha_1}\frac{d\alpha_1}{dt} + \dots + f_{\lambda_1}\frac{d\lambda_1}{dt}\right)dt \leqq 0, \\ &\left(f_{\alpha_2}\frac{d\alpha_2}{dt} + \dots + f_{\lambda_2}\frac{d\lambda_2}{dt}\right)dt \leqq 0, \\ &\left(F_{\alpha_1}\frac{d\alpha_1}{dt} + \dots + F_{\lambda_1}\frac{d\lambda_1}{dt} + F_{\alpha_2}\frac{d\alpha_2}{dt} + \dots + F_{\lambda_2}\frac{d\lambda_2}{dt}\right)dt \leqq 0, \\ &\left(F'_{\alpha_1}\frac{d\alpha_1}{dt} + \dots + F'_{\lambda_1}\frac{d\lambda_1}{dt} + F'_{\alpha_2}\frac{d\alpha_2}{dt} + \dots + F'_{\lambda_2}\frac{d\lambda_2}{dt}\right)dt \leqq 0, \\ &\dots\dots\dots\dots \end{aligned} \right.$$

Le premier membre de la première inégalité (15) est le travail des *viscosités intrinsèques* du corps 1. . . . .

Le premier membre de la seconde est le travail des *viscosités intrinsèques* du corps 2.

Le premier membre de la troisième est le travail des *viscosités introduites par les premières liaisons* (12), etc.

Pour que l'égalité (14) ait lieu pour tous les systèmes de valeurs de $\delta\alpha_1, \ldots, \delta\lambda_2$, qui vérifient les égalités (12) et seulement pour ceux-là, il faut et il suffit qu'il existe des facteurs Π, Π', ... dont le nombre p égale celui des égalités (12), tels qu'en multipliant les deux membres de la première égalité (12) par Π, les deux membres de la seconde par Π', ... et ajoutant membre à membre les résultats obtenus et l'égalité (14), on obtienne une identité vérifiée quelles que soient les valeurs de $\delta\alpha_1, \delta\beta_1, \ldots, \delta\lambda_2$. Cette identité équivaut aux égalités

$$(16)\left\{\begin{array}{l} A_1 - \dfrac{\partial(\mathcal{F}-\mathfrak{T})}{\partial\alpha_1} - \dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial\mathfrak{T}}{\partial\alpha_1'} + f_{\alpha_1} + F_{\alpha_1} + F'_{\alpha_1} + \ldots + \Pi M_1 + \Pi' M_1' + \ldots = 0, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ L_2 - \dfrac{\partial(\mathcal{F}-\mathfrak{T})}{\partial\lambda_2} - \dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial\mathfrak{T}}{\partial\lambda_2'} + f_{\lambda_2} + F_{\lambda_2} + F'_{\lambda_2} + \ldots + \Pi P_2 + \Pi' P_2' + \ldots = 0, \end{array}\right.$$

Considérons la première égalité (16); tous les termes qui y figurent sont indépendants de $\dfrac{d\alpha_1'}{dt}, \ldots, \dfrac{d\lambda_1'}{dt}, \dfrac{d\alpha_2'}{dt}, \ldots, \dfrac{d\lambda_2'}{dt}$, sauf le terme $\dfrac{d}{dt}\dfrac{d\mathfrak{T}}{d\alpha_1'}$ qui est une fonction linéaire de ces quantités. Si n_1 est le nombre des variables $\alpha_1, \beta_1, \ldots, \lambda_1$, et n_2 le nombre des variables $\alpha_2, \beta_2, \ldots, \lambda_2$, les égalités (16) constituent un système de (n_1+n_2), équations linéaires entre les (n_1+n_2+p) variables

$$(17)\qquad \frac{d^2\alpha_1}{dt^2}, \ldots, \frac{d^2\lambda_1}{dt^2}, \frac{d^2\alpha_2}{dt^2}, \ldots, \frac{d^2\lambda_2}{dt^2}, \Pi, \Pi', \ldots$$

D'autre part, les égalités (12) donnent :

$$(18)\left\{\begin{array}{l} M_1\dfrac{d\alpha_1}{dt} + \ldots + P_1\dfrac{d\lambda_1}{dt} + M_2\dfrac{d\alpha_2}{dt} + \ldots + P_2\dfrac{d\lambda_2}{dt} = 0, \\ M_1'\dfrac{d\alpha_1}{dt} + \ldots + P_1'\dfrac{d\lambda_1}{dt} + M_2'\dfrac{d\alpha_2}{dt} + \ldots + P_2'\dfrac{d\lambda_2}{dt} = 0, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{array}\right.$$

Différentiées par rapport à t, ces égalités deviennent

$$(19)\left\{\begin{array}{l} M_1\dfrac{d^2\alpha_1}{dt^2}+\ldots+P_1\dfrac{d^2\lambda_1}{dt^2}+M_2\dfrac{d^2\alpha_2}{dt^2}+\ldots+P_2\dfrac{d^2\lambda_2}{dt^2} \\ \qquad +\dfrac{\partial M_1}{\partial\alpha_1}\left(\dfrac{d\alpha_1}{dt}\right)^2+\left(\dfrac{\partial M_1}{\partial\beta_1}+\dfrac{\partial N_1}{\partial\alpha_1}\right)\dfrac{d\alpha_1}{dt}\dfrac{d\beta_1}{dt}+\ldots=0, \\ M'_1\dfrac{d^2\alpha_1}{dt^2}+\ldots+P'_1\dfrac{d^2\lambda_1}{dt^2}+M'_2\dfrac{d^2\alpha_2}{dt^2}+\ldots+P'_2\dfrac{d^2\lambda_2}{dt^2} \\ \qquad +\dfrac{\partial M'_1}{\partial\alpha_1}\left(\dfrac{d\alpha_1}{dt}\right)^2+\left(\dfrac{\partial M'_1}{\partial\beta_1}+\dfrac{\partial N'_1}{\partial\alpha_1}\right)\dfrac{d\alpha_1}{dt}\dfrac{d\beta_1}{dt}+\ldots+0, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{array}\right.$$

Ce sont p équations linéaires en $\dfrac{d^2\alpha_1}{dt^2}, \ldots, \dfrac{d^2\lambda_2}{dt^2}$.

Nous avons ainsi, en (16) et (18), un système de (n_1+n_2+p) équations linéaires entre les (n_1+n_2+p) inconnues (17), permettant de déterminer ces inconnues en fonctions de

$$\alpha_1, \beta_1, \ldots, \lambda_1, T_1, \alpha_2, \beta_2, \ldots, \lambda_2, T_2,$$
$$\frac{d\alpha_1}{dt}, \ldots, \frac{d\lambda_1}{dt}, \quad \frac{d\alpha_2}{dt}, \ldots, \frac{d\lambda_2}{dt},$$

lorsque l'on connaît :

1° L'expression analytique des quantités

$$\mathcal{F}, A_1, \ldots, L_2, M_1, \ldots, P_2, M'_1, \ldots, P'_2, \ldots$$

en fonctions de

$$\alpha_1, \ldots, \lambda_1, T_1, \alpha_2, \ldots, \lambda_2, T_2,$$

les quantités $A_1, \ldots, L_2, M_1, \ldots, P_2, M'_1, \ldots, P'_2, \ldots$ ne dépendant d'ailleurs pas de T_1, T_2.

2° L'expression analytique de la force vive $\mathfrak{T}$ en fonction de

$$\alpha_1, \ldots, \lambda_1, \alpha_2, \ldots, \lambda_2,$$
$$\frac{d\alpha_1}{dt}, \ldots, \frac{d\lambda_1}{dt}, \frac{d\alpha_2}{dt}, \ldots, \frac{d\lambda_2}{dt}.$$

3° L'expression analytique des quantités

$$f_{\alpha_1}, \ldots, f_{\lambda_1}$$

en fonctions de

$$\alpha_1, \ \dots, \ \lambda_1, \ T_1, \quad \frac{d\alpha_1}{dt}, \dots, \frac{d\lambda_1}{dt}$$

et des quantités

$$f_{\alpha_2}, \dots, f\lambda_2$$

en fonctions de

$$\alpha_2, \ \dots, \ \lambda_2, \ T_2, \quad \frac{d\alpha_2}{dt}, \dots, \frac{d\lambda_2}{dt}.$$

4° L'expression analytique des quantités

$$F_{\alpha_1}, \dots, F\lambda_2, F'_{\alpha_1}, \dots, F'\lambda_2, \dots$$

en fonctions de

$$\alpha_1, \ \dots, \ \lambda_1, \ T_1, \ \alpha_2, \ \dots, \ \lambda_2, \ T_2, \quad \frac{d\alpha_1}{dt}, \dots, \frac{d\lambda_1}{dt}, \quad \frac{d\alpha_2}{dt} \dots, \frac{d\lambda_2}{dt}.$$

Entre les $(n_1 + n_2 + p)$ équations (16) et (19), on peut éliminer les $n_1 + n_2$ inconnues $\frac{d^2\alpha_1}{dt^2}, \dots, \frac{d^2\lambda_2}{dt^2}$. On obtiendra alors p équations linéaires faisant connaître les p inconnues Π, Π', ... en fonctions de

$$\alpha_1, \ \dots, \ \lambda_1, \ T_1, \ \alpha_2, \ \dots, \ \lambda_2, \ T_2, \quad \frac{d\alpha_1}{dt}, \ \dots, \ \frac{d\lambda_1}{dt}, \quad \frac{d\alpha_2}{dt}, \ \dots, \ \frac{d\lambda_2}{dt}.$$

Si les actions extérieures A, B, ..., L n'étaient pas de simples fonctions de α, β, ..., λ, ou bien encore si leur expression en fonctions de ces variables était inconnue, on devrait exprimer Π, Π', ..., en fonctions des variables précédentes et des variables A, B, ..., L.

Si, dans les équations (16), on remplace Π, Π', ... par ces expressions, on aura $(n_1 + n_2)$ équations différentielles du second ordre entre les $(n_1 + n_2)$ fonctions de t

$$\alpha_1, \dots, \lambda_1, \quad \alpha_2, \dots, \lambda_2,$$

mais ces équations dépendent, en outre, de deux autres

fonctions T_1, T_2; il faudra donc, à ces équations, joindre deux équations nouvelles fixant les lois de variations de T_1, T_2, si l'on veut déterminer les changements d'état que le système éprouve, les valeurs initiales des variables

$$\begin{gathered} \alpha_1, \ldots, \lambda_1, T_1, \quad \alpha_2, \ldots, \lambda_2, T_2, \\ \frac{d\alpha_1}{dt} \ldots, \frac{d\lambda_1}{dt}, \quad \frac{d\alpha_2}{dt} \ldots, \frac{d\lambda_2}{dt}, \end{gathered}$$

étant supposées connues.

§ 5. *Chaleur dégagée par le système précédent et par ses diverses parties.*

Les corps 1 et 2 formant un système indépendant des corps extérieurs, on peut appliquer à ce système la définition générale de la quantité de chaleur dégagée. La chaleur dégagée par le système en une modification réelle ou virtuelle aura pour valeur

$$(20) \qquad \begin{aligned} dQ = &-(R_{\alpha_1}\delta\alpha_1 + \ldots + R_{\lambda_1}\delta\lambda_1 + C_1\delta T_1) \\ &-(R_{\alpha_2}\delta\alpha_2 + \ldots + R_{\lambda_2}\delta\lambda_2 + C_2\delta T_2), \end{aligned}$$

les coefficients R_{α_1}, ..., R_{λ_2}, C_1, C_2, étant déterminés par les égalités suivantes :

$$(21) \qquad \left\{ \begin{aligned} &E\frac{\partial \mathfrak{U}}{\partial \alpha_1} - \frac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \alpha_1} + \frac{d}{dt}\frac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \alpha'_1} - A_1 = ER_{\alpha_1}, \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ &E\frac{\partial \mathfrak{U}}{\partial \lambda_2} - \frac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \lambda_2} + \frac{d}{dt}\frac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \lambda'_2} - L_2 = ER_{\lambda_2}, \\ &E\frac{\partial \mathfrak{U}}{\partial T_1} \qquad\qquad\qquad\qquad = EC_1, \\ &E\frac{\partial \mathfrak{U}}{\partial T_2} \qquad\qquad\qquad\qquad = EC_2. \end{aligned} \right.$$

Les égalités

$$\begin{aligned} \mathfrak{U} &= \Upsilon_1 + \Upsilon_2 + \Psi, \\ \mathcal{F} &= \mathcal{F}_1 + \mathcal{F}_2 + E\Psi, \end{aligned}$$

permettront de transformer les égalités (21), si l'on remarque :

1° Que la fonction Ψ ne dépend pas des températures T_1, T_2 ;

2° Que les fonctions Υ_1, $\mathcal{F}_1$, ne dépendent pas des variables $\alpha_2, \ldots \lambda_2, T_2$, ni les fonctions $\Upsilon_2, \mathcal{F}_2$, des variables $\alpha_1, \ldots \lambda_1, T$.

3° Que l'on a

$$E\Upsilon_1 = \mathcal{F}_1 - T_1 \frac{\partial \mathcal{F}_1}{\partial T_1},$$

$$E\Upsilon_2 = \mathcal{F}_2 - T_2 \frac{\partial \mathcal{F}_2}{\partial T_2}.$$

Les égalités (21) pourront s'écrire :

$$(22) \begin{cases} \dfrac{\partial \mathcal{F}}{\partial \alpha_1} - T_1 \dfrac{\partial^2 \mathcal{F}_1}{\partial \alpha_1 \partial T_1} - \dfrac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \alpha_1} + \dfrac{d}{dt} \dfrac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \alpha_1'} - A_1 = ER_{\alpha_1} \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \dfrac{\partial \mathcal{F}}{\partial \lambda_2} - T_2 \dfrac{\partial \mathcal{F}_2}{\partial \lambda_2 \partial T_2} - \dfrac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \lambda_2} + \dfrac{d}{dt} \dfrac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \lambda_2'} - L_2 = ER_{\lambda_2} \\ - T_1 \dfrac{\partial^2 \mathcal{F}_1}{\partial T_1^2} = EC_1, \\ - T_2 \dfrac{\partial^2 \mathcal{F}_2}{\partial T_2^2} = EC_2. \end{cases}$$

En vertu des égalités (16), ces égalités deviennent :

$$(23) \begin{cases} ER_{\alpha_1} = - T_1 \dfrac{\partial^2 \mathcal{F}_1}{\partial \alpha_1 \partial T_1} + f_{\alpha_1} + F_{\alpha_1} + F'_{\alpha_1} + \ldots + \Pi M_1 + \Pi' M'_1 + \ldots \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ ER_{\lambda_2} = - T_2 \dfrac{\partial^2 \mathcal{F}_2}{\partial \lambda_2 \partial T_2} + f_{\lambda_2} + F_{\lambda_2} + F'_{\lambda_2} + \ldots + \Pi P_2 + \Pi' P'_2 + \ldots \\ EC_1 = - T_1 \dfrac{\partial^2 \mathcal{F}_1}{\partial T_1^2}, \\ EC_2 = - T_2 \dfrac{\partial^2 \mathcal{F}_2}{\partial T_2^2}. \end{cases}$$

Soient S_1, S_2 les entropies des corps 1 et 2, considérés indépendamment des corps extérieurs. Nous aurons

$$ES_1 = = \frac{\partial \mathcal{F}_1}{\partial T_1}, \quad ES_2 = - \frac{\partial \mathcal{F}_2}{\partial T_2}$$

et les égalités (23) respectivement multipliées par $\delta\alpha_1$, ..., $\delta\lambda_1$, $\delta\alpha_2$, ..., $\delta\lambda_2$, δT_1, δT_2, et ajoutées membre à membre conduiront au résultat suivant :

Dans toute modification, réelle ou virtuelle, compatible avec les équations de liaison (12), *la quantité de chaleur* dQ, *dégagée par le système, est donnée par l'égalité*

$$
\begin{aligned}
(24)\quad E\,dQ = & - T_1\delta S_1 - T_2\delta S_2 \\
& - (f_{\alpha_1}\delta\alpha_1 + \ldots + f_{\lambda_1}\delta\lambda_1) \\
& - (f_{\alpha_2}\delta\alpha_2 + \ldots + f_{\lambda_2}\delta\lambda_2) \\
& - (F_{\alpha_1}\delta\alpha_1 + \ldots + F_{\lambda_1}\delta\lambda_1 + F_{\alpha_2}\delta\alpha_2 + \ldots + F_{\lambda_2}\delta\lambda_2) \\
& - (F'_{\alpha_1}\delta\alpha_1 + \ldots + F'_{\lambda_1}\delta\lambda_1 + F'_{\alpha_2}\delta\alpha_2 + \ldots + F'_{\lambda_2}\delta\lambda_2) \\
& - \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots
\end{aligned}
$$

Supposons, en particulier, qu'il s'agisse d'une modification réelle, et faisons, dans l'égalité (24),

$$\delta\alpha_1 = \frac{d\alpha_1}{dt}dt, \quad \ldots, \quad \delta\lambda_2 = \frac{d\lambda_2}{dt}dt.$$

En vertu des inégalités (15), nous obtiendrons la proposition suivante :

En toute modification réelle d'un système formé de parties inégalement chaudes, qui présentent entre elles des liaisons bilatérales, est dégagée une quantité de chaleur dQ *qui vérifie la condition*

$$(25)\qquad E\,dQ \geqq - T_1\frac{dS_1}{dt}dt - T_2\frac{dS_2}{dt}dt.$$

Le signe d'égalité est réservé au cas où la modification considérée n'entraîne aucun travail de la viscosité. Ce dernier cas est réalisé si les températures T_1, T_2 varient seules sans qu'aucune des variables α_1, ..., λ_1, α_2, ..., λ_2, change de valeur.

La condition (25) s'étend sans peine au cas où le système est formé d'un nombre quelconque de parties 1, 2, ..., q,

présentant des températures différentes T_1, T_2, ..., T_q; elle prend alors la forme

$$(25^{bis})\quad E\,dQ \geqq -\left(T_1 \frac{dS_1}{dt} + T_2 \frac{dS_2}{dt} + \ldots + T_q \frac{dS_q}{dt}\right) dt.$$

Supposons, en particulier, le système isolé dans l'espace; on a alors

$$dQ = 0$$

et la condition précédente devient

$$(26)\qquad T_1 \frac{dS_1}{dt} + T_2 \frac{dS_2}{dt} + \ldots + T_q \frac{dS_q}{dt} \geqq 0.$$

Cette condition constitue une *généralisation de la proposition énoncée par R. Clausius sur la variation de l'entropie d'un système isolé dont tous les points sont à la même température.*

Revenons aux égalités (21). Moyennant les remarques dont nous les avons fait suivre, on peut les écrire

$$(27)\quad \left\{\begin{array}{l} E\dfrac{\partial \Upsilon_1}{\partial \alpha_1} - \dfrac{\partial \mathfrak{T}_1}{\partial \alpha_1} + \dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial \mathfrak{T}_1}{\partial \alpha_1'} - A_1 + E\dfrac{\partial \Psi}{\partial \alpha_1} = E R_{\alpha_1}, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ E\dfrac{\partial \Upsilon_1}{\partial \lambda_1} - \dfrac{\partial \mathfrak{T}_1}{\partial \alpha_1} + \dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial \mathfrak{T}_1}{\partial \alpha_1'} - L_1 + E\dfrac{\partial \Psi}{\partial \lambda_1} = E R_{\lambda_1}, \\ E\dfrac{\partial \Upsilon_1}{\partial T_1} = E C_1. \end{array}\right.$$

$$(27^{bis})\quad \left\{\begin{array}{l} E\dfrac{\partial \Upsilon_2}{\partial \alpha_2} - \dfrac{\partial \mathfrak{T}_2}{\partial \alpha_2} + \dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial \mathfrak{T}_2}{\partial \alpha_2'} - A_2 + E\dfrac{\partial \Psi}{\partial \alpha_2} = E R_{\alpha_2}, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ E\dfrac{\partial \Upsilon_2}{\partial \lambda_2} - \dfrac{\partial \mathfrak{T}_2}{\partial \lambda_2} + \dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial \mathfrak{T}_2}{\partial \lambda_2'} - L_2 + E\dfrac{\partial \Psi}{\partial \lambda_2} = E R_{\lambda_2}, \\ E\dfrac{\partial \Upsilon_2}{\partial T_2} = E C_2. \end{array}\right.$$

Posons

$$(28)\quad \left\{\begin{array}{l} E\rho_{\alpha_1} = E R_{\alpha_1} - \Pi M_1 - \Pi' M_1' - \ldots, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ E\rho_{\lambda_1} = E R_{\lambda_1} - \Pi P_1 - \Pi' P_1' - \ldots, \end{array}\right.$$

$$(28^{bis})\quad \begin{cases} E\rho_{\alpha_2} = ER_{\alpha_2} - \Pi M_2 - \Pi' M'_2 - \ldots, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ E\rho_{\lambda_2} = ER_{\lambda_2} - \Pi P_2 - \Pi' P'_2 - \ldots. \end{cases}$$

Les égalités (27) et (27bis) deviendront, en observant que

$$-\frac{\partial\Psi}{\partial\alpha_1} = \mathcal{A}_1, \quad \ldots, \quad -\frac{\partial\Psi}{\partial\lambda_1} = \mathcal{L}_1$$

sont les actions que le corps 2 exerce sur le corps 1 et que

$$-\frac{\partial\Psi}{\partial\alpha_2} = \mathcal{A}_2, \quad \ldots, \quad -\frac{\partial\Psi}{\partial\lambda_2} = \mathcal{L}_2,$$

sont les actions que le corps 1 exerce sur le corps 2,

$$(29)\quad \begin{cases} E\rho_{\alpha_1} = E\dfrac{\partial\Upsilon_1}{\partial\alpha_1} - \dfrac{\partial\mathfrak{T}_1}{\partial\alpha_1} + \dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial\mathfrak{T}_1}{\partial\alpha'_1} - (A_1 + \mathcal{A}_1 + \Pi M_1 + \Pi' M'_1 + \ldots), \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ E\rho_{\lambda_1} = E\dfrac{\partial\Upsilon_1}{\partial\lambda_1} - \dfrac{\partial\mathfrak{T}_1}{\partial\lambda_1} + \dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial\mathfrak{T}_1}{\partial\lambda'_1} - (L_1 + \mathcal{L}_1 + \Pi P_1 + \Pi' P'_1 + \ldots), \\ EC_1 = E\dfrac{\partial\Upsilon_1}{\partial T_1}, \end{cases}$$

$$(29^{bis})\quad \begin{cases} E\rho_{\alpha_2} = E\dfrac{\partial\Upsilon_2}{\partial\alpha_2} - \dfrac{\partial\mathfrak{T}_2}{\partial\alpha_2} + \dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial\mathfrak{T}_2}{\partial\alpha'_2} - (A_2 + \mathcal{A}_2 + \Pi M_2 + \Pi' M'_2 + \ldots), \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ E\rho_{\lambda_2} = E\dfrac{\partial\Upsilon_2}{\partial\lambda_2} - \dfrac{\partial\mathfrak{T}}{\partial\lambda_2} + \dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial\mathfrak{T}_2}{\partial\lambda'_2} - (L_2 + \mathcal{L}_2 + \Pi P_2 + \Pi' P'_2 + \ldots), \\ EC_2 = E\dfrac{\partial\Upsilon_2}{\partial T_2}. \end{cases}$$

Dans une modification réelle ou virtuelle quelconque du système, on dira que le corps 1 dégage une quantité de chaleur dQ_1, définie par l'égalité

$$(30)\qquad dQ_1 = -(\rho_{\alpha_1}\delta\alpha_1 + \ldots + \rho_{\lambda_1}\delta\lambda_1 + C_1\delta T_1),$$

tandis que le corps 2 dégage une quantité de chaleur dQ_2, définie par l'égalité

$$(30^{bis})\qquad dQ_2 = -(\rho_{\alpha_2}\delta\alpha_2 + \ldots + \rho_{\lambda_2}\delta\lambda_2 + C_2\delta T_2).$$

Ces définitions sont nécessaires, car, dans notre *Commentaire aux Principes de la Thermodynamique*, la quantité de chaleur dégagée par un corps (ou un ensemble de corps) est définie seulement dans le cas où ce corps (ou cet ensemble de corps) est indépendant des corps extérieurs, et non point dans le cas où il présente avec les corps extérieurs des liaisons bilatérales.

Les égalités (30) et (30bis), jointes aux égalités (28) et (28bis), donnent :

$$\begin{aligned} E\,(dQ_1 + dQ_2) = &- E\,(R_{\alpha_1}\delta\alpha_1 + \ldots + R_{\lambda_1}\delta\lambda_1 + C_1\delta T_1) \\ &- E\,(R_{\alpha_2}\delta\alpha_2 + \ldots + R_{\lambda_2}\delta\lambda_2 + C_2\delta T_2) \\ &+ \Pi\,(M_1\delta\alpha_1 + \ldots + P_2\delta\lambda_2) \\ &+ \Pi'(M'_1\delta\alpha_1 + \ldots + P'_2\delta\lambda_2) \\ &+ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{aligned}$$

Mais, en toute modification réelle ou virtuelle du système, les équations de liaisons (12) demeurent vérifiées. L'égalité précédente devient donc

$$\begin{aligned} dQ_1 + dQ_2 = &- R_{\alpha_1}\delta\alpha_1 - \ldots - R_{\lambda_1}\delta\lambda_1 - C_1\delta T_1 \\ &- R_{\alpha_2}\delta\alpha_2 - \ldots - R_{\lambda_2}\delta\lambda_2 - C_2\delta T_2 \end{aligned}$$

ou bien, en vertu de l'égalité (20),

$$dQ_1 + dQ_2 = dQ.$$

Lorsqu'un système, indépendant des corps extérieurs, est formé de plusieurs parties, de températures différentes, qui présentent entre elles des liaisons bilatérales, la quantité de chaleur que ce système dégage durant une modification réelle ou virtuelle est la somme algébrique des quantités de chaleur que dégagent ses diverses parties.

Les égalités (23), (28) donnent, en observant que

$$ES_1 = -\frac{\partial \mathcal{F}_1}{\partial T_1},$$

$$
(31)\qquad \left\{
\begin{array}{l}
E\rho_{\alpha_1} = ET_1 \dfrac{\partial S_1}{\partial \alpha_1} + f_{\alpha_1} + F_{\alpha_1} + F'_{\alpha_1} + \ldots, \\
\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
F\rho_{\lambda_1} = ET_1 \dfrac{\partial S_1}{\partial \lambda_1} + f_{\lambda_1} + F_{\lambda_1} + F'_{\lambda_1} + \ldots, \\
EC_1 = ET_1 \dfrac{\partial S_1}{\partial T_1}.
\end{array}
\right.
$$

Les égalités (23) et (28 *bis*) donnent de même, en observant que

$$ES_2 = -\frac{\partial \mathcal{F}_2}{\partial T_2},$$

$$
(31\ bis)\qquad \left\{
\begin{array}{l}
E\rho_{\alpha_2} = ET_2 \dfrac{\partial S_2}{\partial \alpha_2} + f_{\alpha_2} + F_{\alpha_2} + F'_{\alpha_2} + \ldots, \\
\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
E\rho_{\lambda_2} = ET_2 \dfrac{\partial S_2}{\partial \lambda_2} + f_{\lambda_2} + F_{\lambda_2} + F'_{\lambda_2} + \ldots, \\
EC_2 = ET_2 \dfrac{\partial S_2}{\partial T_2}.
\end{array}
\right.
$$

Ces égalités, jointes aux égalités (30) et (30 *bis*), permettent d'écrire l'égalité

$$
\begin{aligned}
E\left(\frac{dQ_1}{T_1} + \frac{dQ_2}{T_2}\right) = &- E\left(\frac{\partial S_1}{\partial \alpha_1}\delta\alpha_1 + \ldots + \frac{\partial S_1}{\partial \lambda_1}\delta\lambda_1 + \frac{\partial S_1}{\partial T_1}\delta T_1\right) \\
&- E\left(\frac{\partial S_2}{\partial \alpha_2}\delta\alpha_2 + \ldots + \frac{\partial S_2}{\partial \lambda_2}\delta\lambda_2 + \frac{\partial S_2}{\partial T_2}\delta T_2\right) \\
&- \frac{f_{\alpha_1}\delta\alpha_1 + \ldots + f_{\lambda_1}\delta\lambda_1}{T_1} \\
&- \frac{f_{\alpha_2}\delta\alpha_2 + \ldots + f_{\lambda_2}\delta\lambda_2}{T_2} \\
&- \frac{F_{\alpha_1}\delta\alpha_1 + \ldots + F_{\lambda_1}\delta\lambda_1}{T_1} - \frac{F_{\alpha_2}\delta\alpha_2 + \ldots + F_{\lambda_2}\delta\lambda_2}{T_2} \\
&- \frac{F'_{\alpha_1}\delta\alpha_1 + \ldots + F'_{\lambda_1}\delta\lambda_1}{T_1} - \frac{F'_{\alpha_2}\delta\alpha_2 + \ldots + F'_{\lambda_2}\delta\lambda_2}{T_2} \\
&- \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots
\end{aligned}
$$

Supposons, en particulier, qu'il s'agisse d'une modification réelle et faisons

$$\delta\alpha_1 = \frac{d\alpha_1}{dt}\,dt, \quad \ldots, \quad \delta\lambda_2 = \frac{d\lambda_2}{dt}\,dt.$$

Nous aurons

$$(32) \qquad \begin{aligned} \mathrm{E}\left(\frac{dQ_1}{T_1} + \frac{dQ_2}{T_2}\right) = &- \mathrm{E}\,\frac{d}{dt}(S_1 + S_2)\,dt \\ &- \frac{f_{\alpha_1}\frac{d\alpha_1}{dt} + \ldots + f_{\lambda_1}\frac{d\lambda_1}{dt}}{T_1}\,dt - \frac{f_{\alpha_2}\frac{d\alpha_2}{dt} + \ldots + f_{\lambda_2}\frac{d\lambda_2}{dt}}{T_2}\,dt \\ &- \frac{1}{2}\,\frac{F_{\alpha_1}\frac{d\alpha_1}{dt} + \ldots + F_{\lambda_1}\frac{d\lambda_1}{dt} + F_{\alpha_2}\frac{d\alpha_2}{dt} + \ldots + F_{\lambda_2}\frac{d\lambda_2}{dt}}{T_1}\,dt \\ &- \frac{1}{2}\,\frac{F_{\alpha_1}\frac{d\alpha_1}{dt} + \ldots + F_{\lambda_1}\frac{d\lambda_1}{dt} + F_{\alpha_2}\frac{d\alpha_2}{dt} + \ldots + F_{\lambda_2}\frac{d\lambda_2}{dt}}{T_2}\,dt \\ &- \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ &- \frac{1}{2}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\left(F_{\alpha_1}\frac{d\alpha_1}{dt} + \ldots + F_{\lambda_1}\frac{d\lambda_1}{dt}\right)dt \\ &- \frac{1}{2}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\left(F_{\alpha_2}\frac{d\alpha_2}{dt} + \ldots + F_{\lambda_2}\frac{d\lambda_2}{dt}\right)dt \\ &- \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{aligned}$$

Cette égalité (32) n'offre, par elle-même, aucun intérêt, non plus que l'égalité analogue relative à un système formé d'un nombre quelconque q de parties; mais si, faisant croître le nombre de ces parties, nous tendons vers un système dont la température varie d'un point à l'autre d'une manière continue, les facteurs tels que $\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$ tendront tous vers 0, et l'égalité (32), jointe aux inégalités (15), nous donnera la condition

$$(33) \qquad \sum \frac{dQ}{T} \geqq - dt\,\frac{d}{dt}\sum S.$$

Le signe d'égalité est réservé au cas où la modification réelle considérée n'entraîne aucun travail de la viscosité.

Supposons, en particulier, que le système parcoure un cycle fermé; la condition (33), intégrée pour ce cycle entier, donne

$$\int \sum \frac{dQ}{T} \geqq \sum S_0 - \sum S_1;$$

mais l'état final du système étant identique à son état initial, le second membre est égal à 0 et nous trouvons

$$(34) \qquad \int \sum \frac{dQ}{T} \geqq 0.$$

Ainsi, *lorsqu'un système, indépendant des corps extérieurs, dont la température varie d'une manière continue d'un point à l'autre, décrit un cycle fermé réel, la condition (34) est assurément vérifiée.*

Dans cette condition, le signe d'égalité est réservé au cas où la viscosité n'effectue aucun travail durant le parcours du cycle.

Ainsi se trouve généralisé un théorème célèbre de R. Clausius.

§ 6. *Système présentant, avec les corps extérieurs, des liaisons bilatérales.*

Il nous est maintenant facile de traiter d'un système présentant, avec les corps extérieurs, des liaisons bilatérales; pour ne pas introduire de complications inutiles, nous supposerons que ce système ait la même température en tous ses points; le cas d'un système dont la température n'est pas uniforme se traitera de même sans aucune difficulté.

Supposons que le système étudié soit le corps 1 du paragraphe précédent; les corps étrangers se composent des corps qui étaient traités comme tels au paragraphe précédent et du corps 2.

Si l'on observe que l'on a

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}_1 + \mathcal{F}_2 + E\Psi,$$

que

$$\frac{\partial \mathcal{F}_2}{\partial \alpha_1} = 0, \; \ldots, \; \frac{\partial \mathcal{F}_2}{\partial \lambda_1} = 0$$

enfin que

$$-\mathrm{E}\frac{\partial\Psi}{\partial\alpha_1}=\mathcal{A}_1,\ \ldots,\ -\mathrm{E}\frac{\partial\Psi}{\partial\lambda_1}=\mathcal{L}_1,$$

on voit que l'on a

$$\frac{\partial\mathcal{F}}{\partial\alpha_1}=\frac{\partial\mathcal{F}_1}{\partial\alpha_1}-\mathcal{A}_1,\ \ldots,\ \frac{\partial\mathcal{F}}{\partial\lambda_1}=\frac{\partial\mathcal{F}_1}{\partial\lambda_1}-\mathcal{L}_1.$$

Les sommes

$$\mathrm{A}_1+\mathcal{A}_1,\ \ldots,\ \mathrm{L}_1+\mathcal{L}_1$$

représentent les actions exercées sur le système 1 par les corps étrangers à ce système; désignons-les simplement par $\mathrm{A}_1, \ldots, \mathrm{L}_1$.

Les n_1 premières égalités (16) deviendront

$$(35)\quad \left\{\begin{array}{l} \mathrm{A}_1-\dfrac{\partial(\mathcal{F}_1-\mathfrak{T}_1)}{\partial\alpha_1}-\dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial\mathfrak{T}}{\partial\alpha'_1}+f_{\alpha_1} \\ \quad+\mathrm{F}_{\alpha_1}+\mathrm{F}'_{\alpha_1}+\ldots+\Pi\mathrm{M}_1+\Pi'\mathrm{M}'_1+\ldots=0, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \mathrm{L}_1-\dfrac{\partial(\mathcal{F}_1-\mathfrak{T}_1)}{\partial\lambda_1}-\dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial\mathfrak{T}}{\partial\lambda'_1}+f_{\lambda_1} \\ \quad+\mathrm{F}_{\lambda_1}+\mathrm{F}'_{\lambda_1}+\ldots+\Pi\mathrm{P}_1+\Pi'\mathrm{P}'_1+\ldots=0. \end{array}\right.$$

Ce sont les ÉQUATIONS DU MOUVEMENT de notre système; si on les compare aux équations (3), on aperçoit aisément la proposition suivante:

Les équations du mouvement d'un système qui présente, avec les corps extérieurs, des liaisons bilatérales s'écrivent comme les équations du mouvement d'un système indépendant des corps extérieurs, à condition d'ajouter aux actions $\mathrm{A}_1, \ldots, \mathrm{L}_1$, *qui sollicitent réellement le système des actions fictives de deux sortes :*

1° *Des forces de liaison*

$$(\Pi\mathrm{M}_1+\Pi'\mathrm{M}'_1+\ldots),\ \ldots,\ (\Pi'_1\mathrm{P}_1+\Pi\mathrm{P}'_1+\ldots);$$

2° *Des actions de viscosité*

$$(\mathrm{F}_{\alpha_1}+\mathrm{F}'_{\alpha_1}+\ldots),\ \ldots,\ (\mathrm{F}_{\lambda_1}+\mathrm{F}'_{\lambda_1}+\ldots).$$

Ces deux sortes d'actions se rapportent aux liaisons que le système présente avec les corps extérieurs.

Les actions extérieures fictives dépendent des quantités $\frac{d_1\alpha}{dt}$, ..., $\frac{d\lambda_1}{dt}$ et des quantités analogues relatives aux corps extérieurs, tandis que les actions extérieures réelles dépendent seulement des variables α_1, β_1, ..., λ_1, T_1 et des variables analogues relatives aux corps extérieurs.

Les COEFFICIENTS CALORIFIQUES du système étudié sont donnés par les égalités (29), que l'on peut écrire.

$$(36)\quad\left\{\begin{aligned} &E\rho_{\alpha_1} = E\frac{\partial \Upsilon_1}{\partial \alpha_1} - \frac{\partial \mathfrak{T}_1}{\partial \alpha_1} + \frac{d}{dt}\frac{\partial \mathfrak{T}_1}{\partial \alpha'_1} - (A_1 + \Pi M_1 + \Pi' M'_1 + \ldots),\\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\ &E\rho_{\lambda_1} = E\frac{\partial \Upsilon_1}{\partial \lambda_1} - \frac{\partial \mathfrak{T}_1}{\partial \lambda_1} + \frac{d}{dt}\frac{\partial \mathfrak{T}_1}{\partial \lambda'_1} - (L_1 + \Pi P_1 + \Pi' P'_1 + \ldots),\\ &EC_1 = E\frac{\partial \Upsilon_1}{\partial T_1}. \end{aligned}\right.$$

En les comparant aux égalités (5), on voit que *les coefficients calorifiques d'un système qui présente, avec les corps extérieurs, des liaisons bilatérales, se déterminent à partir de l'énergie interne du système, comme si le système était indépendant des corps extérieurs, à la condition d'adjoindre aux actions extérieures qui sollicitent réellement le système les forces fictives de liaisons*

$$(\Pi M_1 + \Pi' M'_1 + \ldots), \ldots, (\Pi P_1 + \Pi' P'_1 + \ldots),$$

et sans tenir aucun compte de la viscosité relative à ces liaisons.

Les équations (31) s'appliquent également à notre système; comparées aux égalités (7), elles nous montrent que *les coefficients calorifiques d'un système qui présente avec les corps extérieurs des liaisons bilatérales se déterminent, à partir de l'entropie du système, comme si le système était indé-*

pendant des corps extérieurs, à la condition d'ajouter aux actions de viscosité internes f_{α_1}, ..., f_{λ_1}, des forces de viscosité

$$(F_{\alpha_1} + F'_{\alpha_1} + \ldots), \ldots, (F_{\lambda_1} + F'_{\lambda_1} + \ldots),$$

provenant des liaisons que le système présente avec les corps extérieurs.

Multiplions les deux membres des égalités (31) respectivement par $\frac{d\alpha_1}{dt}dt$, $\frac{d\beta_1}{dt}dt, \ldots, \frac{d\lambda_1}{dt}dt$ et ajoutons membre à membre les résultats obtenus; nous trouvons

$$(37)\quad E\frac{dQ}{T_1} = -E\frac{dS_1}{dt}dt + \frac{f_{\alpha_1}\frac{d\alpha_1}{dt} + \ldots + f_{\lambda_1}\frac{d\lambda_1}{dt}}{T_1}dt.$$
$$+ \frac{F_{\alpha_1}\frac{d\alpha_1}{dt} + \ldots + F_{\lambda_1}\frac{d\lambda_1}{dt}}{T_1}dt$$
$$+ \frac{F'_{\alpha_1}\frac{d\alpha_1}{dt} + \ldots + F'_{\lambda_1}\frac{d\lambda_1}{dt}}{T_1}dt$$
$$+ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

La première des inégalités (15) nous enseigne que l'expression

$$f_{\alpha_1}\frac{d\alpha_1}{dt} + \ldots + f_{\lambda_1}\frac{d\lambda_1}{dt}$$

ne peut jamais être négative; mais les autres conditions (15) ne nous donnent aucun renseignement touchant le signe des expressions

$$F_{\alpha_1}\frac{d\alpha_1}{dt} + \ldots + F_{\lambda_1}\frac{d\lambda_1}{dt},$$
$$F'_{\alpha}\frac{d\alpha_1}{dt} + \ldots + F'_{\lambda_1}\frac{d\lambda_1}{dt}.$$

Ainsi, *lorsqu'un système de température uniforme présente avec les corps extérieurs des liaisons bilatérales, il n'est plus juste de dire, en général, que la transformation compensée* $\left(-E\frac{dS_1}{dt}dt\right)$ *qui accompagne une modification réelle de ce système ne peut surpasser la valeur totale de transforma-*

tion $\frac{dQ_1}{T_1}$; *la transformation non compensée peut être négative.*

En intégrant l'égalité (37) pour un cycle fermé, on parvient à la proposition suivante :

Lorsqu'un système, de température à chaque instant uniforme, qui présente avec les corps extérieurs des liaisons bilatérales, parcourt un cycle fermé réel, il peut se faire que l'intégrale $\int \frac{dQ_1}{T_1}$, *étendue à ce cycle, ait une valeur négative.*

Les théorèmes célèbres de R. Clausius pourraient donc conduire à des résultats erronés si on les appliquait à un système tel que celui qui nous occupe ; *il est cependant trois cas où ces théorèmes restent assurément vrais pour un système qui présente avec les corps extérieurs des liaisons bilatérales.*

1° *Les portions des corps extérieurs qui sont en contact avec le système sont immobiles.*

En effet, l'expression

$$F_{\alpha_1} \frac{d\alpha_1}{dt} + \dots + F_{\lambda_1} \frac{d\lambda_1}{dt} + F_{\alpha_2} \frac{d\alpha_2}{dt} + \dots + F_{\lambda_2} \frac{d\lambda_2}{dt}$$

dépend seulement du déplacement relatif des parties que la première liaison (12) met en contact ; si les parties appartenant au corps 2 sont immobiles, cette expression devient indépendante de $\frac{d\alpha_2}{dt}, \dots, \frac{d\lambda_2}{dt}$ et se réduit à

$$F_{\alpha_1} \frac{d\alpha_1}{dt} + \dots + F_{\lambda_1} \frac{d\lambda_1}{dt},$$

en sorte que, d'après les conditions (15), cette dernière quantité ne peut être positive. Il en sera de même des quantités

$$F'_{\alpha} \frac{d\alpha_1}{dt} + \dots + F'_{\lambda_1} \frac{d\lambda_1}{dt},$$

....

et la proposition énoncée sera démontrée.

2° *Les liaisons du système avec les corps extérieurs sont toutes des soudures.*

Dans ce cas, en effet, on a

$$F_{\alpha_1} = 0, \dots, F_{\lambda_1} = 0,$$
$$F'_{\alpha_1} = 0, \dots, F'_{\lambda_1} = 0,$$
$$\dots\dots\dots\dots\dots\dots$$

égalités d'où découle sans peine la proposition énoncée.

3° *Les liaisons du système avec les corps extérieurs sont sans viscosité.*

Dans ce cas, les égalités précédentes sont encore vraies, et entraînent encore la conséquence énoncée.

§ 7. *Hypothèse approximative. — Hypothèse de lord Rayleigh.*

Revenons maintenant aux égalités (3) qui peuvent s'étendre, d'après ce qui précède, à un système indépendant des corps extérieurs, mais formé d'un nombre quelconque de parties, portées à des températures différentes et présentant entre elles des liaisons bilatérales.

Les quantités $f_\alpha, f_\beta, \dots, f_\lambda$, dépendent de

$$\alpha, \beta, \dots, \lambda, T,$$
$$\frac{d\alpha}{dt}, \frac{d\beta}{dt}, \dots, \frac{d\lambda}{dt};$$

elles s'annulent si l'on fait

$$\frac{d\alpha}{dt} = 0, \quad \frac{d\beta}{dt} = 0, \dots, \frac{d\lambda}{dt} = 0.$$

L'HYPOTHÈSE la plus simple que l'on puisse faire sur la forme des quantités $f_\alpha, f_\beta, \dots, f_\lambda$ consiste à supposer que l'on a

$$(38) \qquad \left\{ \begin{aligned} f_\alpha &= a_\alpha \frac{d\alpha}{dt} + a_\beta \frac{d\beta}{dt} + \dots + a_\lambda \frac{d\lambda}{dt}, \\ f_\beta &= b_\alpha \frac{d\alpha}{dt} + b_\beta \frac{d\beta}{dt} + \dots + b_\lambda \frac{d\lambda}{dt}, \\ &\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ f_\lambda &= l_\alpha \frac{d\alpha}{dt} + l_\beta \frac{d\beta}{dt} + \dots + l_\lambda \frac{d\lambda}{dt}, \end{aligned} \right.$$

les quantités a_α, a_β, ..., l_λ dépendant des variables

$$\alpha, \beta, \ldots, \lambda, \mathrm{T},$$

mais point de

$$\frac{d\alpha}{dt}, \frac{d\beta}{dt}, \ldots, \frac{d\lambda}{dt}.$$

Désignons par $\mathfrak{f}$ la forme quadratique en $\frac{d\alpha}{dt}, \frac{d\beta}{dt}, \ldots, \frac{d\lambda}{dt}$:

$$(39) \qquad \begin{aligned} \mathfrak{f} = & -\left(a_\alpha \frac{d\alpha}{dt} + a_\beta \frac{d\beta}{dt} + \ldots + a_\lambda \frac{d\lambda}{dt}\right)\frac{d\alpha}{dt} \\ & -\left(b_\alpha \frac{d\alpha}{dt} + b_\beta \frac{d\beta}{dt} + \ldots + b_\lambda \frac{d\lambda}{dt}\right)\frac{d\beta}{dt} \\ & - \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ & -\left(l_\alpha \frac{d\alpha}{dt} + l_\beta \frac{d\beta}{dt} + \ldots + l_\lambda \frac{d\lambda}{dt}\right)\frac{d\lambda}{dt}. \end{aligned}$$

En vertu des égalités (38), nous aurons

$$(40) \qquad f_\alpha \frac{d\alpha}{dt} + f_\beta \frac{d\beta}{dt} + \ldots + f_\lambda \frac{d\lambda}{dt} = -\mathfrak{f}.$$

Le premier membre de cette égalité, nul pour un déplacement d'ensemble de tout le système, est négatif en toute autre condition; ainsi, *la forme quadratique $\mathfrak{f}$, égale à 0 lorsque le système subit simplement un déplacement d'ensemble qui n'altère ni l'état de chacune de ses parties, ni leur disposition relative, est négative en toute autre circonstance.*

L'hypothèse que nous venons d'indiquer est assurément exacte lorsque les dérivées $\frac{d\alpha}{dt}, \ldots, \frac{d\lambda}{dt}$ ont toutes de très petites valeurs.

A l'hypothèse précédente, Lord Rayleigh [1] a joint une autre HYPOTHÈSE. Il suppose que l'on a

$$(41) \qquad a_\beta = b_\alpha, \quad \ldots, \quad a_\lambda = l_\alpha, \quad b_\gamma = c_\beta,$$

---

(1) Lord Rayleigh, *Some general theorems relating to vibrations (Proceedings of the London mathematical Society*, vol. IV, p. 357, 1873). — *Theory of sound*, t. I, § 82.

égalités qui entraîneraient les suivantes :

$$(42)\quad f_\alpha = -\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \alpha'}, \quad f_\beta = -\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \beta'}, \quad \ldots, \quad f_\lambda = -\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \lambda'},$$

où l'on a posé, pour abréger,

$$\frac{d\alpha}{dt} = \alpha', \quad \frac{d\beta}{dt} = \beta', \quad \ldots, \quad \frac{d\lambda}{dt} = \lambda'.$$

Il est des cas où les égalités (41) sont assurément vérifiées; mais on n'entrevoit *à priori* aucune raison pour qu'il en soit toujours ainsi.

Lord Rayleigh donne à la fonction $\mathfrak{F}$ le nom de *fonction dissipative;* W. Thomson et Tait (1) lui donnent le nom de *dissipativité (dissipativity)*.

(1) Thomson et Tait, *Treatise on natural philosophy*, 2e édition, vol. I, part I, p. 388.

CHAPITRE II

De la viscosité en hydrodynamique.

---

§ 1. *De la viscosité dans un milieu continu.*

Considérons un milieu continu et décomposons-le en éléments infiniment petits; prenons, tout d'abord, un de ces éléments infiniment petits, détaché du reste de la masse de manière à en devenir indépendant. Si cet élément garde un état physique et chimique invariable, *treize* variables normales suffiront pour fixer à chaque instant ses propriétés.

Ces variables seront:

1° Sa température;

2° Les trois coordonnées de son centre de gravité;

3° Trois variables dont les variations durant un déplacement réel ou virtuel du système seront respectivement égales aux trois composantes de la rotation infinitésimale de l'élément autour d'axes parallèles aux axes coordonnés, menés par son centre de gravité;

4° Trois variables D_1, D_2, D_3, dont les variations pendant une modification réelle ou virtuelle du système sont respectivement égales aux trois dilatations de l'élément suivant les directions des axes coordonnés;

5° Trois variables G_1, G_2, G_3 dont les variations pendant une modification réelle ou virtuelle du système sont respectivement égales aux trois glissements de l'élément suivant les axes coordonnés.

Lorsque l'état d'un corps est défini par un système de variables normales, aucune viscosité ne correspond jamais à la variable T. Les variables du deuxième et du troisième groupe

entraînent seulement, par leurs variations, un déplacement d'ensemble de l'élément; à chacune de ces variables ne correspond aucune action de viscosité; aux variables des autres groupes correspondent des actions de viscosité qui ne dépendent pas de ces premières variables.

Nous avons donc à considérer six actions de viscosité

$$\delta_1, \quad \delta_2, \quad \delta_3, \qquad \gamma_1, \quad \gamma_2, \quad \gamma_3,$$

correspondant respectivement aux six variables

$$D_1, \quad D_2, \quad D_3, \qquad G_1, \quad G_2, \quad G_3.$$

Ces six actions dépendent de l'état de l'élément considéré à l'instant considéré; elles dépendent, en outre, de

$$\frac{dD_1}{dt}, \quad \frac{dD_2}{dt}, \quad \frac{dD_3}{dt}, \qquad \frac{dG_1}{dt}, \quad \frac{dG_2}{dt}, \quad \frac{dG_3}{dt},$$

et doivent s'annuler en même temps que ces dérivées. *A titre de première approximation,* nous pouvons les regarder comme des fonctions linéaires et homogènes de ces dérivées et écrire

$$(43)\quad \begin{cases} \delta_1 = dv\left(a_{11}\dfrac{dD_1}{dt} + a_{12}\dfrac{dD_2}{dt} + a_{13}\dfrac{dD_3}{dt} + a_{14}\dfrac{dG_1}{dt} + a_{15}\dfrac{dG_2}{dt} + a_{16}\dfrac{dG_3}{dt}\right), \\ \delta_2 = dv\left(a_{21}\dfrac{dD_1}{dt} + a_{22}\dfrac{dD_2}{dt} + \dots\dots\dots\dots + a_{26}\dfrac{dG_3}{dt}\right), \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ \gamma_3 = dv\left(a_{61}\dfrac{dD_1}{dt} + a_{62}\dfrac{dD_2}{dt} + \dots\dots\dots\dots + a_{66}\dfrac{dG_3}{dt}\right), \end{cases}$$

dv étant le volume de l'élément considéré et les 36 coefficients a_{11}, a_{12}, ..., a_{66} étant fonctions des variables qui fixent l'état de l'élément à l'instant t.

Nous écrirons abréviativement les équations (43):

$$(44)\quad \begin{cases} \delta_1 = \Delta_1 dv, & \delta_2 = \Delta_2 dv, & \delta_3 = \Delta_3 dv, \\ \gamma_1 = \Gamma_1 dv, & \gamma_2 = \Gamma_2 dv, & \gamma_3 = \Gamma_3 dv. \end{cases}$$

Le travail virtuel de la viscosité dans une modification virtuelle de l'élément aura pour expression

(45) $d\tau = dv(\Delta_1 \delta D_1 + \Delta_2 \delta D_2 + \Delta_3 \delta D_3 + \Gamma_1 \delta G_1 + \Gamma_2 \delta G_2 + \Gamma_3 \delta G_3)$.

Considérons maintenant un milieu continu formé par la *soudure* d'une infinité d'éléments semblables au précédent; d'après ce qui a été dit, au Chapitre Ier, § 4, le travail virtuel de la viscosité dans une modification quelconque du système sera la somme des viscosités intrinsèques de chacun des éléments; ce travail virtuel aura donc pour expression

(46) $$d\tau = \int (\Delta_1 \delta D_1 + \Delta_2 \delta D_2 + \Delta_3 \delta D_3 + \Gamma_1 \delta G_1 + \Gamma_2 \delta G_2 + \Gamma_3 \delta G_3)\, dv.$$

Si $u(x, y, z, t)$, $v(x, y, z, t)$, $w(x, y, z, t)$ sont les composantes de la vitesse du milieu au point géométrique fixe (x, y, z), à l'instant t, on aura

(47) $$\left\{\begin{array}{l} \dfrac{dD_1}{dt} = \dfrac{\partial u}{\partial x}, \quad \dfrac{dD_2}{dt} = \dfrac{\partial v}{\partial y}, \quad \dfrac{dD_3}{dt} = \dfrac{\partial w}{\partial z}, \\ \dfrac{dG_1}{dt} = \dfrac{\partial w}{\partial y} + \dfrac{\partial v}{\partial z}, \\ \dfrac{dG_2}{dt} = \dfrac{\partial u}{\partial z} + \dfrac{\partial w}{\partial x}, \\ \dfrac{dG_3}{dt} = \dfrac{\partial v}{\partial x} + \dfrac{\partial u}{\partial y}. \end{array}\right.$$

D'autre part, si $\lambda(x, y, z)$, $\mu(x, y, z)$, $\nu(x, y, z)$ sont les composantes du déplacement virtuel imposé au point matériel dont les coordonnées initiales sont x, y, z, on a

(48) $$\left\{\begin{array}{l} \delta D_1 = \dfrac{\partial \lambda}{\partial x}, \quad \delta D_2 = \dfrac{\partial \mu}{\partial y}, \quad \delta D_3 = \dfrac{\partial \nu}{\partial z}, \\ \delta G_1 = \dfrac{\partial \nu}{\partial y} + \dfrac{\partial \mu}{\partial z}, \\ \delta G_2 = \dfrac{\partial \lambda}{\partial z} + \dfrac{\partial \nu}{\partial x}, \\ \delta G_3 = \dfrac{\partial \mu}{\partial x} + \dfrac{\partial \lambda}{\partial y}. \end{array}\right.$$

Les égalités (46), (47), (48) permettent de mettre en équation le problème général du mouvement d'un milieu *visqueux* continu.

§ 2. *De la viscosité dans un milieu toujours isotrope.*

Imaginons maintenant que le milieu étudié demeure toujours isotrope, quel que soit le mouvement dont il est animé, et cherchons quelle conséquence cette hypothèse entraîne touchant la forme des fonctions Δ_1, Δ_2, Δ_3, Γ_1, Γ_2, Γ_3. Un problème analytique identique est traité dans la théorie de l'élasticité; nous pouvons ici en admettre purement et simplement le résultat, qui est exprimé par les égalités suivantes :

$$(49)\quad \begin{cases} \Delta_1 = -2\mu\dfrac{dD_1}{dt} - \lambda\left(\dfrac{dD_1}{dt} + \dfrac{dD_2}{dt} + \dfrac{dD_3}{dt}\right), \\ \Delta_2 = -2\mu\dfrac{dD_2}{dt} - \lambda\left(\dfrac{dD_1}{dt} + \dfrac{dD_2}{dt} + \dfrac{dD_3}{dt}\right), \\ \Delta_3 = -2\mu\dfrac{dD_3}{dt} - \lambda\left(\dfrac{dD_1}{dt} + \dfrac{dD_2}{dt} + \dfrac{dD_3}{dt}\right), \\ \Gamma_1 = -\mu\dfrac{dG_1}{dt}, \\ \Gamma_2 = -\mu\dfrac{dG_2}{dt}, \\ \Gamma_3 = -\mu\dfrac{dG_3}{dt}. \end{cases}$$

λ et μ sont deux fonctions des variables qui fixent l'état du milieu au point (x, y, z), à l'instant t, variables qui se réduisent, pour un corps toujours isotrope, à la densité ρ et à la température T.

Dans le cas qui nous occupe, il existe assurément une *fonction dissipative*. Posons, en effet,

$$(50)\quad \mathfrak{f} = \mu\left[\left(\frac{dD_1}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dD_2}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dD_3}{dt}\right)^2\right] + \frac{\mu}{2}\left[\left(\frac{dG_1}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dG_2}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dG_3}{dt}\right)^2\right] + \frac{\lambda}{2}\left(\frac{dD_1}{dt} + \frac{dD_2}{dt} + \frac{dD_3}{dt}\right)^2.$$

Les égalités (49) pourront s'écrire

$$
(51)\quad \begin{cases} \Delta_1 = -\dfrac{\partial \mathfrak{f}}{\partial\left(\dfrac{dD_1}{dt}\right)}, & \Delta_2 = -\dfrac{\partial \mathfrak{f}}{\partial\left(\dfrac{dD_2}{dt}\right)}, & \Delta_3 = -\dfrac{d \mathfrak{f}}{\partial\left(\dfrac{dD_3}{dt}\right)}, \\ \Gamma_1 = -\dfrac{\partial \mathfrak{f}}{\partial\left(\dfrac{dG_1}{dt}\right)}, & \Gamma_2 = -\dfrac{\partial \mathfrak{f}}{\partial\left(\dfrac{dG_2}{dt}\right)}, & \Gamma_3 = -\dfrac{\partial \mathfrak{f}}{\partial\left(\dfrac{dG_3}{dt}\right)}, \end{cases}
$$

La fonction $\mathfrak{f}$ étant homogène et de degré 2 par rapport aux six variables

$$
(52)\qquad \frac{dD_1}{dt},\quad \frac{dD_2}{dt},\quad \frac{dD_3}{dt},\quad \frac{dG_1}{dt},\quad \frac{dG_2}{dt},\quad \frac{dG_3}{dt},
$$

les égalités (51) donnent:

$$
(53)\quad \Delta_1 \frac{dD_1}{dt} + \Delta_2 \frac{dD_2}{dt} + \Delta_3 \frac{dD_3}{dt} + \Gamma_1 \frac{dG_1}{dt} + \Gamma_2 \frac{dG_2}{dt} + \Gamma_3 \frac{dG_3}{dt} = -2\mathfrak{f}.
$$

Le premier membre de l'égalité (53) étant essentiellement négatif, $\mathfrak{f}$ doit être positif, quelles que soient les variables (52).

La quantité $2\mathfrak{f}$ est une forme quadratique de six variables

$$
D'_1,\quad D'_2,\quad D'_3,\quad G'_1,\quad G'_2,\quad G'_3.
$$

Le discriminant de cette forme est

$$
\begin{vmatrix} \lambda + 2\mu & \lambda & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda + 2\mu & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda & \lambda + 2\mu & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \mu & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mu \end{vmatrix}.
$$

Pour que la quantité $\mathfrak{f}$ soit toujours positive, il faut et il suffit que ce discriminant et tous les déterminants, mineurs de celui-là, que l'on en déduit en supprimant un certain nombre de lignes et les colonnes correspondantes, soient

positifs ; on voit sans peine que ces conditions équivalent aux deux suivantes :

$$(54) \qquad \begin{cases} \lambda(\rho, T) > 0, \\ \mu(\rho, T) > 0. \end{cases}$$

Les égalités (49), jointes aux inégalités (54), fournissent les lois du mouvement d'une masse fluide continue, dans les limites où les vitesses sont assez petites pour que l'on puisse appliquer à la viscosité l'hypothèse approximative indiquée au § 7 du Chapitre précédent et pour que l'on puisse regarder le fluide comme demeurant isotrope durant le mouvement.

Les lois de la viscosité des fluides, telles que nous venons de les détailler, sont conformes à celles que, dès 1829 [1], Poisson avait déduites d'hypothèses moléculaires ; dans le mémoire de Poisson [2], les deux fonctions λ et μ se nomment respectivement $(-\beta')$ et $(-\beta)$.

Dès le 30 septembre 1822, Cauchy avait présenté à l'Académie des Sciences un mémoire, demeuré inédit, où il traitait de la viscosité interne des corps. Dans ce mémoire, les lois proposées par Cauchy concordent avec celles que l'on déduirait des équations précédentes en y faisant $\lambda = 0$. Cauchy publia [3], en 1828, les équations qu'il avait obtenues en 1822 et les considérations par lesquelles on les pouvait justifier ; mais à cette publication, il joignit l'indication [4] d'autres hypothèses qui conduisaient aux équations (49), où les deux coefficients λ et μ sont indépendants.

---

[1] Poisson, *Mémoire sur les équations générales de l'équilibre et du mouvement des corps solides élastiques et des fluides,* lu à l'Académie des Sciences le 12 octobre 1829 (*Journal de l'École polytechnique,* 20e cahier, t. XIII pp. 1-174, 1831).

[2] Poisson, *loc. cit.*, p. 149.

[3] Cauchy, *Sur les équations qui expriment les conditions d'équilibre ou les lois du mouvement intérieur d'un corps solide, élastique ou non élastique.* § 3 : *Sur le mouvement intérieur d'un corps solide non élastique* (*Anciens Exercices de mathématiques,* 3e année, p. 183, 1828).

[4] Cauchy, *loc. cit.*, p. 186.

Le 18 mars 1822, Navier (¹) avait traité, en partant d'hypothèses moléculaires, la viscosité intérieure des fluides incompressibles; dans ce cas, on a constamment

$$\frac{dD_1}{dt}+\frac{dD_2}{dt}+\frac{dD_3}{dt}=0$$

et la constante λ disparaît des équations de la viscosité.

En 1843, Barré de Saint-Venant (²) aborda à son tour le problème de la viscosité interne des fluides; de sa note, dont l'interprétation laisse place au doute, il semble résulter que Saint-Venant admet comme lois générales de la viscosité des fluides les lois auxquelles conduiraient les équations (49) si l'on y donnait à λ la valeur

$$\lambda=-\frac{2}{3}\mu.$$

Cette valeur, incompatible avec les inégalités (54), est inadmissible; si elle était acceptée, on pourrait communiquer au fluide des vitesses telles que le travail effectué par les actions de viscosité soit positif.

Cette valeur inadmissible

$$\lambda=-\frac{2}{3}\mu$$

est aussi celle qu'adopte Stokes (³) en 1845.

En 1884, M. Oskar-Emil Meyer (⁴) propose comme lois de la viscosité d'un fluide quelconque les équations en lesquelles se transforment les équations (49) lorsqu'on y fait

$$\lambda=\mu.$$

(¹) Navier, *Mémoire sur les lois du mouvement des fluides*, lu à l'Académie des Sciences le 18 mars 1822 (*Mémoires de l'Académie des Sciences*, année 1823, t. VI).

(²) Barré de Saint-Venant, *Note à joindre au mémoire sur la dynamique des fluides* présenté à l'Académie des Sciences le 14 avril 1834 (*Comptes rendus*, t. XVII, p. 1240, 1843).

(³) P.-G. Stokes, *On the theories of the internal friction of fluids in motion, and on the equilibrium and motion of elastic solids* (*Transactions of the Cambridge philosophical Society*, vol. VIII, p. 287, 1845; *Mathematical and physical Papers*, vol. I, p. 75.)

(⁴) Oskar-Emil Meyer, *Zur Theorie der inneren Reibung* (*Crelle's Journal für die reine und angewandte Mathematik*, t. LXXVIII, p. 130, 1874).

C'est, dans la théorie de la viscosité, une hypothèse analogue à celle qu'ont introduite Navier, Poisson et Cauchy dans la théorie de l'élasticité des solides isotropes.

La théorie cinétique des gaz a conduit Maxwell (1) à donner une théorie de la viscosité de ces fluides; cette théorie, limitée au cas de mouvements qui n'altèrent pas la densité du gaz, fournit des équations de même forme que les équations de Navier; le cas général où la densité varie a été traité par O.-E. Meyer (2) et par G. Kirchhoff (3). Tandis que Meyer retrouve ainsi la relation

$$\lambda = \mu$$

à laquelle il était parvenu en 1873, par d'autres considérations, G. Kirchhoff parvient à la relation inadmissible

$$\lambda = -\frac{2}{3}\mu$$

qu'avait proposée Stokes.

C'est pour préparer la voie à cette relation que, dans la théorie générale de la viscosité, G. Kirchhoff (4), désignant μ par ρ et λ par $(-2\rho')$, semble insinuer que cette dernière quantité est négative.

Jusqu'ici, la quantité $\mu(\rho, T)$ n'a joué aucun rôle dans les recherches des expérimentateurs; il nous semble cependant qu'un grand nombre de phénomènes présentés par les fluides au voisinage du point critique s'expliquent en admettant que $\mu(\rho, T)$ croît au delà de toute limite lorsque T, ρ tendent respectivement vers la température critique et la densité critique.

---

(1) Maxwell, *Illustrations of the dynamical theory of gases* (*Philosophical Magazine*, 4e série, t. XIX, p. 31, 1860. — *Scientific Papers*, t. I, p. 391.).

(2) O.-E. Meyer, *Die kinetische Theorie der Gase*, p. 311 (Breslau, 1877).

(3) G. Kirchhoff, *Vorlesungen über mathematische Physik*, IVer Band : *Theorie der Wärme*, p. 175.

(4) G. Kirchhoff, *loc. cit.*, p. 115.

CHAPITRE III

De la viscosité dans la diffusion des fluides.

Considérons un mélange de n fluides, désignés par les indices $1, 2, \ldots, i, \ldots, j, \ldots, n$. Soit dv un élément de volume du mélange; nous supposerons que le travail virtuel de la viscosité se puisse mettre sous la forme

$$d\tau = \int V\, dv, \tag{55}$$

V dépendant uniquement des propriétés de l'élément dv, et de la vitesse de variation de chacune de ces propriétés.

Soient u_i, v_i, w_i, les composantes de la vitesse d'un point matériel appartenant au fluide i, ce point matériel se trouvant au point géométrique x, y, z, à l'instant t; soient:

$$\frac{dD_{1i}}{dt} = \frac{\partial u_i}{\partial x}, \quad \frac{dD_{2i}}{dt} = \frac{\partial v_i}{\partial y}, \quad \frac{dD_{3i}}{dt} = \frac{\partial w_i}{\partial z},$$

$$\frac{dG_{1i}}{dt} = \frac{\partial v_i}{\partial z} + \frac{\partial w_i}{\partial y},$$

$$\frac{dG_{2i}}{dt} = \frac{\partial w_i}{\partial x} + \frac{\partial u_i}{\partial z},$$

$$\frac{dG_{3i}}{dt} = \frac{\partial u_i}{\partial y} + \frac{\partial v_i}{\partial x}.$$

Pour un mélange de fluides, animés de vitesses modérées, nous admettrons que l'on a

$$V = \sum_{i=1}^{i=n} (V_i + W_i) \tag{56}$$

avec

$$\begin{aligned} V_i = {} & \Delta_{1i}\delta D_{1i} + \Delta_{2i}\delta D_{2i} + \Delta_{3i}\delta D_{3i} \\ & + \Gamma_{1i}\delta G_{1i} + \Gamma_{2i}\delta G_{2i} + \Gamma_{3i}\delta G_{3i} \end{aligned} \tag{57}$$

et

$$
(58)\quad \left\{
\begin{aligned}
W_i = \sum\nolimits_j \Big\{ & [A_{ij}(u_j - u_i) + B_{ij}(v_j - v_i) + B_{ij}(w_j - w_i)]\,\delta x_i \\
& + [B_{ij}(u_j - u_i) + A_{ij}(v_j - v_i) + B_{ij}(w_j - w_i)]\,\delta y_i \\
& + [B_{ij}(u_j - u_i) + B_{ij}(v_j - v_i) + A_{ij}(w_j - w_i)]\,\delta z_i \Big\} \\
& (j = 1, 2, \ldots, i-1, i+1, \ldots, n).
\end{aligned}
\right.
$$

Dans l'égalité (57), les quantités

$$\Delta_{1i}, \quad \Delta_{2i}, \quad \Delta_{3i}, \quad \Gamma_{1i}, \quad \Gamma_{2i}, \quad \Gamma_{3i}$$

sont données par des égalités de même forme que les égalités (49); mais, dans ces égalités, les coefficients λ_i et μ_i sont des fonctions de la température T et des densités partielles $\rho_1, \rho_2, \ldots, \rho_n$, des n fluides au point (x, y, z), à l'instant t.

Dans l'égalité (58), les coefficients A_{ij}, B_{ij} sont des fonctions des mêmes variables.

W_i ne doit pas dépendre du déplacement absolu δx_i, δy_i, δz_i de l'un des points matériels qui se trouvent en x, y, z, à l'instant t, mais seulement des déplacements relatifs

$$\delta x_i - \delta x_j, \quad \delta y_i - \delta y_j, \quad \delta z_i - \delta z_j$$

des divers points matériels; pour cela, il faut et il suffit évidemment que l'on ait

$$(59)\qquad A_{ij} = A_{ji}, \quad B_{ij} = B_{ji}.$$

En vertu de ces égalités (59), le système admet certainement une fonction dissipative. Si l'on désigne par $\mathfrak{F}_i$ une fonction analogue à la fonction $\mathfrak{F}$ définie par l'égalité (50); si l'on pose

$$
(60)\quad
\begin{aligned}
\mathfrak{G} = \sum\nolimits_{ij} \Big\{ & A_{ij}[(u_i - u_j)^2 + (v_i - v_j)^2 + (w_i - w_j)^2] \\
& + 2B_{ij}[(v_i - v_j)(w_i - w_j) + (w_i - w_j)(u_i - u_j) + (u_i - u_j)(v_i - v_j)], \Big\}
\end{aligned}
$$

le signe Σ_{ij} s'étendant à toutes les combinaisons distinctes des indices i, j, deux à deux; si nous faisons enfin

$$(61)\qquad \mathfrak{F} = \sum_{i=1}^{i=n} \mathfrak{F}_i + \mathfrak{G},$$

le travail $d\tau$ accompli par les actions de viscssité durant le temps dt aura pour valeur

$$d\tau = - dt \int \mathfrak{f} dv, \tag{62}$$

le signe $\int$ s'étendant à tous les éléments de volume du système; l'expression $\int \mathfrak{f} \, dv$ est la *fonction dissipative* du système.

Nous supposerons que la diffusion augmente la valeur absolue du travail des actions de viscosité; qu'elle rend cette valeur absolue plus grande qu'elle ne serait par le seul effet des déformations; en d'autres termes, que *la forme* $\mathfrak{G}$, quadratique en $(u_i - u_j)$, $(v_i - v_j)$, $(w_i - w_j)$, *est une forme définie positive.*

Supposons, pour fixer les idées, qu'il s'agisse d'un mélange de deux fluides seulement; nous aurons alors

$$\begin{aligned} \mathfrak{G} = & A_{12}[(u_1 - u_2)^2 + (v_1 - v_2)^2 + (w_1 - w_2)^2] \\ & + 2B_{12}[(v_1 - v_2)(w_1 - w_2) + (w_1 - w_2)(u_1 - u_2) + (u_1 - u_2)(v_1 - v_2)]. \end{aligned} \tag{63}$$

Pour que cette quantité soit une forme définie positive, il faut et il suffit que l'on ait

$$A_{12} > 0,$$
$$A_{12}^2 - B_{12}^2 > 0,$$
$$A_{12}^3 + 2B_{12}^3 - 3A_{12}B_{12}^2 > 0.$$

Appliquons ces considérations générales à l'étude de la diffusion dans un mélange de deux fluides, en supposant que l'on puisse négliger la viscosité due aux déformations, c'est à dire les quantités qui dépendent des parties $\mathfrak{f}_1$, $\mathfrak{f}_2$ de la fonction de dissipation. En conservant les notations que nous avons employées dans un mémoire précédent (1), où nous

(1) P. Duhem, *Dissolutions et Mélanges*, premier Mémoire : *Équilibre et mouvement des fluides mélangés* (*Travaux et mémoires des Facultés de Lille*, t. III, mémoire n° 11, p. 95. — Paris, Gauthier-Villars, 1893).

avons étudié le problème de la diffusion sans tenir compte de la viscosité, nous aurions, pour le fluide 1, les égalités suivantes :

$$(64)\quad \left\{\begin{aligned}
&X_1 - \frac{\partial}{\partial x}\left(\xi + \rho\frac{\partial\xi}{\partial\rho_1}\right) + \left(\frac{\partial\xi}{\partial T} + \frac{\psi_1}{\rho_1}\right)\frac{\partial T}{\partial x} \\
&-\frac{\partial u_1}{\partial t} - u_1\frac{\partial u_1}{\partial x} - v_1\frac{\partial u_1}{\partial y} - w_1\frac{\partial u_1}{\partial z} \\
&-A_{12}(u_1 - u_2) - B_{12}[(v_1 - v_2) + (w_1 - w_2)] = 0, \\
&Y_1 - \frac{\partial}{\partial y}\left(\xi + \rho\frac{\partial\xi}{\partial\rho_1}\right) + \left(\frac{\partial\xi}{\partial T} + \frac{\psi_1}{\rho_1}\right)\frac{\partial T}{\partial y} \\
&-\frac{\partial v_1}{\partial t} - u_1\frac{\partial v_1}{\partial x} - v_1\frac{\partial v_1}{\partial y} - w_1\frac{\partial v_1}{\partial z} \\
&-A_{12}(v_1 - v_2) - B_{12}[(w_1 - w_2) + (u_1 - u_2)] = 0, \\
&Z_1 - \frac{\partial}{\partial z}\left(\xi + \rho\frac{\partial\xi}{\partial\rho_1}\right) + \left(\frac{\partial\xi}{\partial T} + \frac{\psi_1}{\rho_1}\right)\frac{\partial T}{\partial z} \\
&-\frac{\partial w_1}{\partial t} - u_1\frac{\partial w_1}{\partial x} - v_1\frac{\partial w_1}{\partial y} - w_1\frac{\partial w_1}{\partial z} \\
&-A_{12}(w_1 - w_2) - B_{12}[(u_1 - u_2) + (v_1 - v_2)] = 0.
\end{aligned}\right.$$

On peut, pour le fluide 2, écrire des égalités semblables, auxquelles il faut joindre les équations de continuité

$$(65)\quad \left\{\begin{aligned}
&\frac{\partial\rho_1}{\partial t} + \rho_1\left(\frac{\partial u_1}{\partial x} + \frac{\partial v_1}{\partial y} + \frac{\partial w_1}{\partial z}\right) = 0, \\
&\frac{\partial\rho_2}{\partial t} + \rho_2\left(\frac{\partial u_2}{\partial x} + \frac{\partial v_2}{\partial y} + \frac{\partial w_2}{\partial z}\right) = 0
\end{aligned}\right.$$

et une relation supplémentaire indiquant comment varie la température T.

Dans ces équations (64), ψ_1, ψ_2 sont deux fonctions des variables ρ_1, ρ_2, T, liées par l'égalité [1]

$$\psi_1 + \psi_2 = 0;$$

ρ est la densité totale du mélange au point (x, y, z), à l'instant t, en sorte que

$$\rho = \rho_1 + \rho_2;$$

(1) *Loc. cit.*, p. 94. Egalité (9).

Enfin ξ est une fonction des variables $\rho_1, \rho_2, \ldots, \rho_n, T$, définie par la condition suivante: Le potentiel thermodynamique interne du système a pour valeur

$$F = \int \rho \xi \, dv,$$

la sommation s'étendant à tous les éléments de volume du système.

Faisons usage de ces équations pour étudier la diffusion d'un sel dissous au sein d'un dissolvant, en nous plaçant dans les conditions expérimentales où les physiciens étudient ce problème.

La seule force agissante est la pesanteur; si nous prenons l'axe des z vertical et dirigé vers le zénith, nous aurons

$$X_1 = X_2 = 0,$$
$$Y_1 = Y_2 = 0,$$
$$Z_1 = Z_2 = -g.$$

La température est uniforme (¹), en sorte que l'on a

$$\frac{\partial T}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial y} = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial z} = 0.$$

La vitesse de chacun des deux fluides est supposée parallèle à Oz, en sorte que l'on a

$$u_1 = 0, \quad u_2 = 0, \quad v_1 = 0, \quad v_2 = 0.$$

Les deux premières égalités (64) et les deux égalités analogues relatives au fluide 2 deviennent alors

$$(66) \quad \begin{cases} \dfrac{\partial^2}{\partial \rho_1^2}(\rho\xi)\dfrac{\partial \rho_1}{\partial x} + \dfrac{\partial^2}{\partial \rho_1 \partial \rho_2}(\rho\xi)\dfrac{\partial \rho_2}{\partial x} = 0, \\ \dfrac{\partial^2}{\partial \rho_1 \partial \rho_2}(\rho\xi)\dfrac{\partial \rho_1}{\partial x} + \dfrac{\partial^2}{\partial \rho_2^2}(\rho\xi)\dfrac{\partial \rho_2}{\partial x} = 0, \end{cases}$$

(¹) Si l'on ne faisait pas cette hypothèse, l'analyse que l'on va développer conduirait à l'interprétation théorique de la classique expérience de M. Soret sur la diffusion au sein d'une dissolution inégalement chauffée en ses diverses parties.

$$(66\ bis)\quad \left\{\begin{aligned} &\frac{\partial^2}{\partial \rho_1^2}(\rho\xi)\frac{\partial \rho_1}{\partial y}+\frac{\partial^2}{\partial \rho_1 \partial \rho_2}(\rho\xi)\frac{\partial \rho_2}{\partial y}=0,\\ &\frac{\partial^2}{\partial \rho_1 \partial \rho_2}(\rho\xi)\frac{\partial \rho_1}{\partial y}+\frac{\partial^2}{\partial \rho_2^2}(\rho\xi)\frac{\partial \rho_2}{\partial y}=0.\end{aligned}\right.$$

Mais, quelles que soient les valeurs, dont l'une au moins diffère de zéro, que l'on donne à X_1, X_2, on a l'inégalité [1]

$$(67)\quad \frac{\partial^2}{\partial \rho_1^2}(\rho\xi)X_1^2+2\frac{\partial^2}{\partial \rho_1 \partial \rho_2}(\rho\xi)X_1X_2+\frac{\partial^2}{\partial \rho_2^2}(\rho\xi)X_2^2>0.$$

Le discriminant de la forme quadratique qui forme le premier membre de cette inégalité

$$(68)\qquad \mathfrak{D}=\begin{vmatrix}\frac{\partial^2}{\partial \rho_1^2}(\rho\xi) & \frac{\partial^2}{\partial \rho_1 \partial \rho_2}(\rho\xi)\\ \frac{\partial^2}{\partial \rho_1 \partial \rho_2}(\rho\xi) & \frac{\partial^2}{\partial \rho_2^2}(\rho\xi)\end{vmatrix}$$

est donc positif et les égalités (66) et (66 *bis*) entraînent les égalités

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial x}=0,\quad \frac{\partial \rho_1}{\partial y}=0,$$
$$\frac{\partial \rho_2}{\partial x}=0,\quad \frac{\partial \rho_2}{\partial y}=0.$$

ρ_1, ρ_2 sont de simples fonctions d'x, y, z, t, pour lesquelles on a, en vertu des égalités (64),

$$(69)\quad \left\{\begin{aligned} &g+\frac{\partial^2}{\partial \rho_1^2}(\rho\xi)\frac{\partial \rho_1}{\partial z}+\frac{\partial^2}{\partial \rho_1 \partial \rho_2}(\rho\xi)\frac{\partial \rho_2}{\partial z}+\frac{\partial w_1}{\partial t}+w_1\frac{\partial w_1}{\partial z}+A_{12}(w_1-w_2)=0,\\ &g+\frac{\partial^2}{\partial \rho_1 \partial \rho_2}(\rho\xi)\frac{\partial \rho_1}{\partial z}+\frac{\partial^2}{\partial \rho_2^2}(\rho\xi)\frac{\partial \rho_2}{\partial z}+\frac{\partial w_2}{\partial t}+w_2\frac{\partial w_2}{\partial z}+A_{12}(w_2-w_1)=0\end{aligned}\right.$$

(1) *Loc. cit.*, p. 69.

et, en vertu des égalités (65),

$$(70)\qquad \left\{\begin{aligned} &\frac{\partial \rho_1}{\partial t} + \rho_1 \frac{\partial w_1}{\partial z} = 0,\\ &\frac{\partial \rho_2}{\partial t} + \rho_2 \frac{\partial w_2}{\partial z} = 0. \end{aligned}\right.$$

Différentions les égalités (69) par ce rapport à z; nous trouvons

$$(71)\qquad \left\{\begin{aligned} &\frac{\partial^3}{\partial \rho_1^3}(\rho\xi)\left(\frac{\partial \rho_1}{\partial z}\right)^2 + 2\frac{\partial^3}{\partial \rho_1^2 \partial \rho_2}(\rho\xi)\frac{\partial \rho_1}{\partial z}\frac{\partial \rho_2}{\partial z} + \frac{\partial^3}{\partial \rho_1 \partial \rho_2^2}(\rho\xi)\left(\frac{\partial \rho_2}{\partial z}\right)^2 + \frac{\partial^2}{\partial \rho_1^2}(\rho\xi)\frac{\partial^2 \rho_1}{\partial z^2} + \frac{\partial^2}{\partial \rho_1 \partial \rho_2}(\rho\xi)\frac{\partial^2 \rho_2}{\partial z^2}\\ &\qquad + \frac{\partial^2 w_1}{\partial z \partial t} + \left(\frac{\partial w_1}{\partial z}\right)^2 + w_1 \frac{\partial^2 w_1}{\partial z^2}\\ &\qquad + A_{12}\left(\frac{\partial w_1}{\partial z} - \frac{\partial w_2}{\partial z}\right)(+ w_1 - w_2)\left(\frac{\partial A_{12}}{\partial \rho_1}\frac{\partial \rho_1}{\partial z} + \frac{\partial A_{12}}{\partial \rho_2}\frac{\partial \rho_2}{\partial z}\right) = 0,\\ &\frac{\partial^3}{\partial \rho_2 \partial \rho_1^2}(\rho\xi)\left(\frac{\partial \rho_1}{\partial z}\right)^2 + 2\frac{\partial^3}{\partial \rho_2^2 \partial \rho_1}(\rho\xi)\frac{\partial \rho_1}{\partial z}\frac{\partial \rho_2}{\partial z} + \frac{\partial^3}{\partial \rho_2^3}(\rho\xi)\left(\frac{\partial \rho_2}{\partial z}\right)^2 + \frac{\partial^2}{\partial \rho_1 \partial \rho_2}(\rho\xi)\frac{\partial^2 \rho_1}{\partial z^2} + \frac{\partial^2}{\partial \rho_2^2}(\rho\xi)\frac{\partial^2 \rho_2}{\partial z^2}\\ &\qquad + \frac{\partial^2 w_2}{\partial z \partial t} + \left(\frac{\partial w_2}{\partial z}\right)^2 + w_2 \frac{\partial^2 w_2}{\partial z^2}\\ &\qquad + A_{12}\left(\frac{\partial w_2}{\partial z} - \frac{\partial w_1}{\partial z}\right) + (w_2 - w_1)\left(\frac{\partial A_{12}}{\partial \rho_1}\frac{\partial \rho_1}{\partial z} + \frac{\partial A_{12}}{\partial \rho_2}\frac{\partial \rho_2}{\partial z}\right) = 0. \end{aligned}\right.$$

Différentions ensuite les égalités (70) par rapport à t; nous trouvons les égalités

$$(72)\qquad \left\{\begin{aligned} &\frac{\partial^2 \rho_1}{\partial t^2} + \frac{\partial \rho_1}{\partial t}\frac{\partial w_1}{\partial z} + \rho_1 \frac{\partial^2 w_1}{\partial z \partial t} = 0,\\ &\frac{\partial^2 \rho_2}{\partial t^2} + \frac{\partial \rho_2}{\partial t}\frac{\partial w_2}{\partial z} + \rho_2 \frac{\partial^2 w_2}{\partial z \partial t} = 0. \end{aligned}\right.$$

Supposons maintenant qu'il s'agisse d'une *diffusion très lente,* de telle sorte que les quantités

$$w_1, \quad w_2, \quad \frac{\partial \rho_1}{\partial t}, \quad \frac{\partial \rho_2}{\partial t}$$

soient fort petites; supposons, en outre, que le système soit *presque homogène,* en sorte que les quantités

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial z}, \quad \frac{\partial \rho_2}{\partial z}$$

soient aussi fort petites; négligeons les termes qui sont du second ordre par rapport à ces six quantités; les équations (71) prendront la forme

$$(73)\quad \left\{ \begin{aligned} &\frac{\partial^2}{\partial \rho_1^2}(\rho\xi)\frac{\partial^2 \rho_1}{\partial z^2} + \frac{\partial^2}{\partial \rho_1 \partial \rho_2}(\rho\xi)\frac{\partial^2 \rho_2}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 w_1}{\partial z \partial t} + A_{12}\left(\frac{\partial w_1}{\partial z} - \frac{\partial w_2}{\partial z}\right) = 0, \\ &\frac{\partial^2}{\partial \rho_1 \partial \rho_2}(\rho\xi)\frac{\partial^2 \rho_1}{\partial z^2} + \frac{\partial^2}{\partial \rho_2^2}(\rho\xi)\frac{\partial^2 \rho_2}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 w_2}{\partial z \partial t} + A_{12}\left(\frac{\partial w_2}{\partial z} - \frac{\partial w_1}{\partial z}\right) = 0, \end{aligned} \right.$$

tandis que les égalités (72) deviendront

$$(74)\quad \left\{ \begin{aligned} &\frac{\partial^2 \rho_1}{\partial t^2} + \rho_1 \frac{\partial^2 w_1}{\partial z \partial t} = 0, \\ &\frac{\partial^2 \rho_2}{\partial t^2} + \rho_2 \frac{\partial^2 w_2}{\partial z \partial t} = 0. \end{aligned} \right.$$

Les égalités (70) et (74) permettent d'éliminer les fonctions w_1, w_2 des égalités (73) pour n'y laisser figurer que les fonctions ρ_1, ρ_2. On obtient ainsi les équations

$$(75)\quad \left\{ \begin{aligned} &\frac{\partial^2}{\partial \rho_1^2}(\rho\xi)\frac{\partial^2 \rho_1}{\partial z^2} + \frac{\partial^2}{\partial \rho_1 \partial \rho_2}(\rho\xi)\frac{\partial^2 \rho_2}{\partial z^2} - \frac{1}{\rho_1}\frac{\partial^2 \rho_1}{\partial t^2} - A_{12}\left(\frac{1}{\rho_1}\frac{\partial \rho_1}{\partial t} - \frac{1}{\rho_2}\frac{\partial \rho_2}{\partial t}\right) = 0, \\ &\frac{\partial^2}{\partial \rho_1 \partial \rho_2}(\rho\xi)\frac{\partial^2 \rho_1}{\partial z^2} + \frac{\partial^2}{\partial \rho_2^2}(\rho\xi)\frac{\partial^2 \rho_2}{\partial z^2} - \frac{1}{\rho_2}\frac{\partial^2 \rho_2}{\partial t^2} - A_{12}\left(\frac{1}{\rho_2}\frac{\partial \rho_2}{\partial t} - \frac{1}{\rho_1}\frac{\partial \rho_1}{\partial t}\right) = 0. \end{aligned} \right.$$

Ces équations se simplifient encore si *l'on suppose le milieu assez visqueux pour que* $\frac{\partial^2 \rho_1}{\partial t^2}$, $\frac{\partial^2 \rho_2}{\partial t^2}$ *soient négli-*

$$(77)\quad \left\{\begin{aligned} &\frac{\partial^2}{\partial \rho_1^2}(\rho\xi)\frac{\partial^2 \rho_1}{\partial z^2} + \frac{\partial^2}{\partial \rho_1 \partial \rho_2}(\rho\xi)\frac{\partial^2 \rho_2}{\partial z^2} + \frac{A_{12}}{\rho_2}\frac{\partial \rho_2}{\partial t} = 0, \\ &\frac{\partial^2}{\partial \rho_1 \partial \rho_2}(\rho\xi)\frac{\partial^2 \rho_1}{\partial z^2} + \frac{\partial^2}{\partial \rho_2^2}(\rho\xi)\frac{\partial^2 \rho_2}{\partial z^2} - \frac{A_{12}}{\rho_2}\frac{\partial \rho_2}{\partial t} = 0. \end{aligned}\right.$$

De ces équations nous déduisons, en vertu de l'égalité (68),

$$(78)\quad \mathfrak{D}\frac{\partial^2 \rho_2}{\partial z^2} - \frac{A_{12}}{\rho_2}\left[\frac{\partial^2}{\partial \rho_1^2}(\rho\xi) + \frac{\partial^2}{\partial \rho_1 \partial \rho_2}(\rho\xi)\right]\frac{\partial \rho_2}{\partial t} = 0,$$

$$(79)\quad \mathfrak{D}\frac{\partial^2 \rho_1}{\partial z^2} + \frac{A_{12}}{\rho_2}\left[\frac{\partial^2}{\partial \rho_2^2}(\rho\xi) + \frac{\partial^2}{\partial \rho_1 \partial \rho_2}(\rho\xi)\right]\frac{\partial \rho_2}{\partial t} = 0.$$

Les quantités $\mathfrak{D}$, A_{12}, ξ, sont des fonctions des variables ρ_1, ρ_2, T; par hypothèse, la dernière variable garde la même valeur à tout instant, en tous les points du système et les deux dernières varient peu d'un instant à l'autre et d'un point à l'autre; on peut donc, moyennant les approximations qui ont servi à établir les égalités (78) et (79), y traiter les trois quantités

$$\mathfrak{D},$$

$$\frac{A_{12}}{\rho_2}\left[\frac{\partial^2}{\partial \rho_1^2}(\rho\xi) + \frac{\partial^2}{\partial \rho_1 \partial \rho_2}(\rho\xi)\right],$$

$$\frac{A_{12}}{\rho_2}\left[\frac{\partial^2}{\partial \rho_2^2}(\rho\xi) + \frac{\partial^2}{\partial \rho_1 \partial \rho_2}(\rho\xi)\right]$$

comme des constantes dont la valeur dépend de la température du système et de la concentration moyenne de la dissolution. Dès lors, l'équation (78) devient une équation aux dérivées partielles du second ordre qui détermine la fonction ρ_2; la fonction ρ_2 une fois connue, l'équation (79) détermine la fonction ρ_1.

L'équation (78) a été proposée par Fick [1], en 1855; il l'a obtenue par des considérations imitées de celles qui avaient conduit Fourier aux lois de la conductibilité calorifique. En la

(1) Fick, *Poggendorff's Annalen*, t. XCIV, p. 59, 1855.

reliant, comme nous venons de le faire, à la théorie analytique générale de la diffusion, on voit mieux les nombreuses hypothèses approximatives qu'elle suppose.

En outre, lorsque la dissolution étudiée est formée par un corps non volatil dissous dans un menstrue volatil, l'étude de la tension de vapeur saturée dans la dissolution permet de déterminer, au moins d'une manière approchée, les valeurs de

$$\mathfrak{D},$$

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial \rho_1^2}(\rho\xi) + \frac{\partial^2}{\partial \rho_1 \partial \rho_2}(\rho\xi)\right],$$

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial \rho_1 \partial \rho_2}(\rho\xi) + \frac{\partial^2}{\partial \rho_2^2}(\rho\xi)\right].$$

La relation de Fick peut alors servir à déterminer la valeur du coefficient A_{12}.

Les deux exemples que nous venons de traiter mettent en évidence l'importance de l'étude de la viscosité; plus tard, nous rencontrerons la viscosité dans l'étude des changements d'état physique et dans les réactions chimiques.

DEUXIÈME PARTIE

DU FROTTEMENT

CHAPITRE PREMIER

Du frottement en général.

§ 1. *Du frottement dans un système indépendant des corps extérieurs.*

La théorie de la viscosité, développée dans la première partie de ce Mémoire, est la suite naturelle des prémisses posées dans notre *Commentaire aux principes de la thermodynamique*. Il n'en est plus de même de la théorie du frottement que nous allons maintenant développer; ainsi que nous l'avons exposé au § 1 et au § 2 de l'Introduction, les faits de frottement les plus simples sont nettement en dehors d'une hypothèse fondamentale dont sont indépendantes les propositions établies dans la première partie de notre *Commentaire*, mais dont dépendent essentiellement, au contraire, les propositions établies dans les deux autres parties. Cette hypothèse est la suivante :

Lorsque l'on connaît les valeurs des variables qui définissent l'état d'un système indépendant des corps extérieurs, les valeurs des actions extérieures capables de maintenir le système en équilibre dans cet état sont déterminées sans ambiguïté.

Avant d'abandonner cette hypothèse, rappelons-en les conséquences essentielles :

Soit un système indépendant des corps extérieurs et ayant la même température absolue T en tous ses points; soient $\alpha, \beta, \ldots, \lambda$, n variables normales qui, jointes à la température T, définissent l'état du système; soit, enfin, U $(\alpha, \beta, \ldots, \lambda, T)$ l'énergie interne du système.

Si l'hypothèse précédente est vérifiée, il existe une fonction uniforme $\mathcal{F}(\alpha, \beta, \ldots, \lambda, T)$, désignée sous le nom de potentiel thermodynamique interne du système, qui jouit des propriétés suivantes :

1° L'énergie interne du système est liée à cette fonction par la relation

$$\text{(80)} \qquad EU = \mathcal{F} - T\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T};$$

2° Les équations du mouvement du système sont les équations

$$\text{(81)} \qquad \left\{ \begin{array}{l} A + \dfrac{\partial(\mathfrak{T} - \mathcal{F})}{\partial \alpha} - \dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \alpha'} + f_\alpha = 0, \\ B + \dfrac{\partial(\mathfrak{T} - \mathcal{F})}{\partial \beta} - \dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \beta'} + f_\beta = 0, \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ L + \dfrac{\partial(\mathfrak{T} - \mathcal{F})}{\partial \lambda} - \dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \lambda'} + f_\lambda = 0, \end{array} \right.$$

$\mathfrak{T}$ étant la force vive du système; A, B, ..., L, les actions exercées sur le système par les corps extérieurs; $f_\alpha, f_\beta, \ldots, f_\lambda$, les actions de viscosité, dont les caractères généraux ont été étudiés au Chapitre Ier de la première partie de ce Mémoire.

Posons

$$\text{(82)} \qquad \left\{ \begin{array}{l} \delta a = \mu_{11}\,\delta\alpha + \mu_{12}\,\delta\beta + \ldots + \mu_{1n}\,\delta\lambda, \\ \delta b = \mu_{21}\,\delta\alpha + \mu_{22}\,\delta\beta + \ldots + \mu_{2n}\,\delta\lambda, \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ \delta l = \mu_{n1}\,\delta\alpha + \mu_{n2}\,\delta\beta + \ldots + \mu_{nn}\,\delta\lambda \end{array} \right.$$

et aussi

$$(83)\quad\left\{\begin{array}{l} a' = \mu_{11}\dfrac{d\alpha}{dt} + \mu_{12}\dfrac{d\beta}{dt} + \ldots + \mu_{1n}\dfrac{d\lambda}{dt},\\ b' = \mu_{21}\dfrac{d\alpha}{dt} + \mu_{22}\dfrac{d\beta}{dt} + \ldots + \mu_{2n}\dfrac{d\lambda}{dt},\\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\ l' = \mu_{n1}\dfrac{d\alpha}{dt} + \mu_{n2}\dfrac{d\beta}{dt} + \ldots + \mu_{nn}\dfrac{d\lambda}{dt}, \end{array}\right.$$

équations où $\mu_{11}, \mu_{12}, \ldots, \mu_{nn}$ représentent n^2 fonctions de $\alpha, \beta, \ldots, \lambda$ dont le déterminant

$$\begin{vmatrix} \mu_{11} & \mu_{12} & \ldots & \mu_{1n}\\ \mu_{21} & \mu_{22} & \ldots & \mu_{2n}\\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots\\ \mu_{n1} & \mu_{n2} & \ldots & \mu_{nn} \end{vmatrix}$$

n'est pas nul.

Lorsque l'on se donne une variation virtuelle du système $\delta\alpha, \delta\beta, \ldots, \delta\lambda$, les équations (82) font connaître sans ambiguïté les valeurs correspondantes des quantités infiniment petites $\delta a, \delta b, \ldots, \delta l$; et, réciproquement, si l'on se donne les valeurs de ces quantités $\delta a, \delta b, \ldots, \delta l$, la variation virtuelle du système est déterminée.

Lorsqu'on se donne les vitesses $\dfrac{d\alpha}{dt}, \dfrac{d\beta}{dt}, \ldots, \dfrac{d\lambda}{dt}$ du système à un instant quelconque d'une modification réelle, les équations (83) font connaître sans ambiguïté les valeurs correspondantes de $a', b', \ldots, l'$ et réciproquement.

Nous dirons désormais que l'ensemble

$$\delta a, \delta\beta, \ldots, \delta l, \delta T$$

constitue une *modification virtuelle* du système, et que l'ensemble

$$a'dt,\ b'dt,\ \ldots,\ l'dt,\ \frac{dT}{dt}dt$$

constitue une *modification réelle* du système.

Si toutes les expressions de la forme

$$\mu_{i1} d\alpha + \mu_{i2} d\beta + \ldots + \mu_{in} d\lambda$$

sont des différentielles totales, les équations (82) et (83) peuvent être regardées comme définissant de nouvelles variables normales a, b, ..., l, susceptibles d'être substituées aux variables α, β, ..., λ; mais nous ne ferons point cette hypothèse; pour l'exactitude de ce qui va suivre, il n'est point nécessaire de supposer que les équations (82) soient intégrables.

On peut supposer que l'on résolve les équations (82) sous la forme

$$(82^{bis}) \quad \begin{cases} \delta\alpha = \mu'_{11}\,\delta a + \mu'_{21}\,\delta b + \ldots + \mu'_{n1}\,\delta l, \\ \delta\beta = \mu'_{12}\,\delta a + \mu'_{22}\,\delta b + \ldots + \mu'_{n2}\,\delta l, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \delta\lambda = \mu'_{1n}\,\delta a + \mu'_{2n}\,\delta b + \ldots + \mu'_{nn}\,\delta l, \end{cases}$$

μ'_{11}, μ'_{21}, ..., μ'_{nn} étant n^2 fonctions de α, β, ..., λ, qui se forment aisément au moyen des fonctions μ_{11}, μ_{12}, ... μ_{1n}.

Posons

$$(84) \quad \begin{cases} \mathcal{A} = \mu'_{11}\,A + \mu'_{12}\,B + \ldots + \mu'_{1n}\,L, \\ \mathcal{B} = \mu'_{21}\,A + \mu'_{22}\,B + \ldots + \mu'_{n2}\,L, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \mathcal{L} = \mu'_{n1}\,A + \mu'_{n2}\,B + \ldots + \mu'_{nn}\,L. \end{cases}$$

Il est facile de voir que le travail des actions extérieures au système aura pour valeur, durant une modification virtuelle,

$$(85) \qquad \mathcal{A}\,\delta a + \mathcal{B}\,\delta b + \ldots + \mathcal{L}\,\delta l$$

et, durant une modification réelle,

$$(85^{bis}) \qquad (\mathcal{A} a' + \mathcal{B} b' + \ldots + \mathcal{L} l')\,dt.$$

Posons

$$(86) \quad \begin{cases} \Phi_a = \mu'_{11}\dfrac{\partial \mathcal{F}}{\partial \alpha} + \mu'_{12}\dfrac{\partial \mathcal{F}}{\partial \beta} + \ldots + \mu'_{1n}\dfrac{\partial \mathcal{F}}{\partial \lambda}, \\ \Phi_b = \mu'_{21}\dfrac{\partial \mathcal{F}}{\partial \alpha} + \mu'_{22}\dfrac{\partial \mathcal{F}}{\partial \beta} + \ldots + \mu'_{2n}\dfrac{\partial \mathcal{F}}{\partial \lambda}, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \Phi_l = \mu'_{n1}\dfrac{\partial \mathcal{F}}{\partial \alpha} + \mu'_{n2}\dfrac{\partial \mathcal{F}}{\partial \beta} + \ldots + \mu'_{nn}\dfrac{\partial \mathcal{F}}{\partial \lambda}. \end{cases}$$

Dans une modification virtuelle quelconque du système, on aura

$$(87)\qquad \delta\mathcal{F} = \Phi_a \delta a + \Phi_b \delta b + \ldots + \Phi_l \delta l + \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T}\delta T,$$

et, dans une modification réelle,

$$(87^{bis})\qquad \frac{d\mathcal{F}}{dt}dt = \left(\Phi_a a' + \Phi_b b' + \ldots + \Phi_l l' + \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T}\frac{dT}{dt}\right)dt.$$

En vertu des égalités (83), $\mathfrak{T}$, qui est une forme quadratique en $\frac{d\alpha}{dt}, \frac{d\beta}{dt}, \ldots, \frac{d\lambda}{dt}$, est aussi une forme quadratique en $a', b', \ldots, l'$.

Posons

$$(88)\qquad \left\{\begin{aligned}
J_a &= \mu'_{11}\left(\frac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \alpha} - \frac{d}{dt}\frac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \alpha'}\right) + \mu'_{12}\left(\frac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \beta} - \frac{d}{dt}\frac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \beta'}\right) + \ldots + \mu'_{1n}\left(\frac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \lambda} - \frac{d}{dt}\frac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \lambda'}\right),\\
J_b &= \mu'_{21}\left(\frac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \alpha} - \frac{d}{dt}\frac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \alpha'}\right) + \mu'_{22}\left(\frac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \beta} - \frac{d}{dt}\frac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \beta'}\right) + \ldots + \mu'_{2n}\left(\frac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \lambda} - \frac{d}{dt}\frac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \lambda'}\right),\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\
J_l &= \mu'_{n1}\left(\frac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \alpha} - \frac{d}{dt}\frac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \alpha'}\right) + \mu'_{22}\left(\frac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \beta} - \frac{d}{dt}\frac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \beta'}\right) + \ldots + \mu'_{nn}\left(\frac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \lambda} - \frac{d}{dt}\frac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \lambda'}\right).
\end{aligned}\right.$$

Le travail des forces d'inertie aura pour valeur, durant une modification virtuelle du système,

$$(89)\qquad J_a \delta a + J_b \delta b + \ldots + J_l \delta l$$

et, durant une modification réelle,

$$(89^{bis})\qquad (J_a a' + J_b b' + \ldots + J_l l')\,dt.$$

Posons enfin

$$(90)\qquad \left\{\begin{aligned}
\varphi_a &= \mu'_{11} f_\alpha + \mu'_{12} f_\beta + \ldots + \mu'_{1n} f_\lambda,\\
\varphi_b &= \mu'_{21} f_\alpha + \mu'_{22} f_\beta + \ldots + \mu'_{2n} f_\lambda,\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\
\varphi_l &= \mu'_{n1} f_\alpha + \mu'_{n2} f_\beta + \ldots + \mu'_{nn} f_\lambda.
\end{aligned}\right.$$

Les quantités $\varphi_a, \varphi_b, \ldots, \varphi_l$ pourront être regardées comme des fonctions de $\alpha, \beta, \ldots, \lambda$, T et de $a', b', \ldots, l'$, s'annulant toutes lorsque toutes ces quantités sont égales à 0. Le travail

de la viscosité aura pour valeur, dans une modification virtuelle du système,

$$\varphi_a \delta a + \varphi_b \delta b + \ldots + \varphi_l \delta l \tag{91}$$

et, dans une modification réelle,

$$(\varphi_a a' + \varphi_b b' + \ldots + \varphi_l l')\, dt. \tag{91 bis}$$

Multiplions les équations (81) respectivement par $\mu_{11}, \mu_{12}, \ldots, \mu_{1n}$, et ajoutons membre à membre les résultats obtenus, en tenant compte des égalités (84), (86), (88), (90); nous trouvons la première des égalités :

$$\left\{\begin{array}{l} \mathcal{A} - \Phi_a + J_a + \varphi_a = 0, \\ \mathcal{B} - \Phi_b + J_b + \varphi_b = 0, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \mathcal{L} - \Phi_l + J_l + \varphi_l = 0. \end{array}\right. \tag{92}$$

Les $(n-1)$ dernières s'établissent d'une manière analogue.

Ces équations sont une simple transformation des équations (81); elles sont subordonnées aux mêmes hypothèses que ces dernières.

Supposons maintenant que L'ON RENONCE A L'HYPOTHÈSE RAPPELÉE AU COMMENCEMENT DE CE PARAGRAPHE; on ne sera plus tenu d'admettre l'exactitude des équations (92); à ces équations, on en pourra substituer d'autres, plus générales, l'admission de ces équations constituant une hypothèse nouvelle.

Toutefois, avant d'indiquer cette hypothèse, nous introduirons une RESTRICTION ESSENTIELLE : *le système se compose d'un corps continu; ou bien, s'il présente des surfaces de discontinuité, les parties que ces surfaces séparent sont soudées ensemble.*

Nous examinerons plus loin le cas où le système se compose de plusieurs corps en contact non soudés le long de la surface qui les sépare.

Voici quelle sera notre HYPOTHÈSE FONDAMENTALE :

Il existe: 1° *Une fonction uniforme* $\mathcal{F}(\alpha, \beta, \ldots, \lambda, T)$ *des*

variables normales qui définissent l'état du système, fonction qui est liée à l'énergie interne par l'égalité (80);

2° *n² fonctions* $\mu_{11}, \mu_{12}, \ldots, \mu_{nn}$ *des variables* $\alpha, \beta, \ldots, \lambda$, *fonctions dont le déterminant n'est pas nul;*

Qui sont telles que l'on ait ([1]), *à chaque instant du mouvement du système,*

$$(93)\qquad \begin{cases} \mathcal{A} - \Phi_a + J_a + \varphi_a + g_a \dfrac{a'}{|a'|} = 0, \\ \mathcal{B} - \Phi_b + J_b + \varphi_b + g_b \dfrac{b'}{|b'|} = 0, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \mathcal{L} - \Phi_l + J_l + \varphi_l + g_l \dfrac{l'}{|l'|} = 0. \end{cases}$$

Les quantités $\mathcal{A}, \mathcal{B}, \ldots, \mathcal{L}$ *sont définies par les égalités* (84); *les quantités* $\Phi_a, \Phi_b, \ldots, \Phi_l$, *par les égalités* (86); *les quantités* $J_a, J_b, \ldots, J_l$, *par les égalités* (88); *enfin les quantités* $\varphi_a, \varphi_b, \ldots, \varphi_l$, *par les égalités* (90), *où les fonctions* $f_\alpha, f_\beta, \ldots, f_\lambda$ *sont soumises aux hypothèses exposées dans la première partie de ce Mémoire.*

Les quantités $g_a, g_b, \ldots, g_l$ *dépendent:*

1° *De la température* T *du système;*

2° *Des variables normales* $\alpha, \beta, \ldots, \lambda$ *qui le définissent;*

3° *Des actions extérieures* A, B, ..., L *que le système subit* ([2]);

4° *Des vitesses* $\dfrac{d\alpha}{dt}, \dfrac{d\beta}{dt}, \ldots, \dfrac{d\lambda}{dt}$.

On peut dire, si l'on veut, que les quantités $g_a, g_b, \ldots, g_l$ *dépendent des variables*

$$\begin{gathered} T, \alpha, \beta, \ldots, \lambda, \\ \mathcal{A}, \mathcal{B}, \ldots, \mathcal{L}, \\ a', b', \ldots, l'. \end{gathered}$$

([1]) Selon l'usage, $|A|$ signifie *valeur absolue de* A.

([2]) Nous aurions pu, en formulant (1re Partie, Chapitre I, § 2) les hypothèses fondamentales touchant la viscosité, faire une hypothèse analogue touchant les fonctions $f_\alpha, f_\beta, \ldots, f_\lambda$; mais il ne paraît pas qu'aucun fait expérimental nécessite l'introduction de cette généralisation dans la définition des fonctions $f_\alpha, f_\beta, \ldots, f_\lambda$.

Les quantités g_a, g_b, ..., g_l ne tendent pas en général vers 0, lorsque a', b', ..., l' tendent vers 0, mais vers des limites finies γ_a, γ_b, ..., γ_l, qui sont des fonctions des variables

$$\mathrm{T}, \alpha, \beta, \ldots, \lambda,$$
$$\mathrm{A}, \mathrm{B}, \ldots, \mathrm{L}.$$

Enfin, on a

$$g_a \leqq 0, g_b \leqq 0, \ldots, g_l \leqq 0.$$

On voit sans peine que de semblables hypothèses ne peuvent pas être vraies quelles que soient les n^2 fonctions μ_{11}, μ_{12}, ..., μ_{nn}. Lorsque ces fonctions auront été choisies de manière à vérifier les hypothèses précédentes, nous dirons que les équations (82) définissent des *modifications virtuelles principales* du système ; les équations (83) définissent alors des *modifications réelles principales*.

Ayant un système de fonctions μ_{11}, μ_{12}, ..., μ_{nn} qui définissent des modifications virtuelles principales, on en obtiendra évidemment un autre si l'on prend les fonctions ;

$$\begin{array}{l}
\varpi_{11} = \psi_1 \mu_{11}, \varpi_{12} = \psi_1 \mu_{12}, \ldots, \varpi_{1n} = \psi_1 \mu_{1n}, \\
\varpi_{21} = \psi_2 \mu_{21}, \varpi_{22} = \psi_2 \mu_{22}, \ldots, \varpi_{2n} = \psi_2 \mu_{2n}, \\
\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
\varpi_{n1} = \psi_n \mu_{n1}, \varpi_{n2} = \psi_n \mu_{n2}, \ldots, \varpi_{nn} = \psi_n \mu_{nn},
\end{array}$$

ψ_1, ψ_2, ..., ψ_n, étant n fonctions des variables α, β, ..., λ.

Nous compléterons nos hypothèses sur le frottement par la suivante :

Parmi les n quantités infiniment petites δa, δb, ..., δl, données par les égalités (82), il en est six δm, ..., δn qui jouissent de la propriété suivante : lorsque celles-là seules diffèrent de zéro, le système éprouve un déplacement d'ensemble dans l'espace, sans que ses diverses parties éprouvent ni changement d'état, ni changement de position relative ; celle des quantités g_a, g_b, ..., g_l qui leur correspondent sont identiquement nulles.

L'expression

$$\left(g_a \frac{a'^2}{|a'|} + g_b \frac{b'^2}{|b'|} + \dots + g_l \frac{l'^2}{|l'|}\right) dt$$

se nommera ***travail accompli par le frottement*** durant le temps dt; ce travail est négatif en général, à moins que le mouvement du système pendant le temps dt ne se réduise à un déplacement d'ensemble, cas auquel ce travail est nul.

§ 2. *Conditions d'équilibre du système précédent.*

Nous allons montrer qu'***un système entouré de corps extérieurs invariables, ayant même température que lui, et dont il demeure indépendant, demeure en équilibre si on le place sans vitesse initiale dans un état où l'on a***

$$(94) \quad \begin{cases} \gamma_a < \mathcal{A} - \Phi_a < -\gamma_a, \\ \gamma_b < \mathcal{B} - \Phi_b < -\gamma_b, \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ \gamma_l < \mathcal{L} - \Phi_l < -\gamma_l. \end{cases}$$

$$(95) \quad \begin{cases} \mathcal{M} - \Phi_m = 0, \\ \dots\dots\dots\dots \\ \mathcal{N} - \Phi_n = 0. \end{cases}$$

Les six égalités (95) correspondent aux six quantités $\delta a, \dots, \delta l$, qui définissent un déplacement d'ensemble du système; ce sont les six équations d'équilibre que l'on obtiendrait seules si le système était un solide invariable.

Pour démontrer ce théorème, imaginons que le système se trouve, à l'instant t_0, sans vitesse initiale, dans un état où les conditions (94) et (95) sont vérifiées; supposons qu'il se mette en mouvement; à tout instant t, postérieur à t_0, on aura les égalités (93) et

$$(96) \quad \begin{cases} \mathcal{M} - \Phi_m + J_m = 0, \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ \mathcal{N} - \Phi_n + J_n = 0. \end{cases}$$

Multiplions les égalités (93) respectivement par $a'dt$, $b'dt$, ..., $l'dt$; les égalités (96) par $m'dt$, ..., $n'dt$; ajoutons membre à membre les résultats obtenus et intégrons de l'instant t_0 à un instant t_1, postérieur à t_0. Nous trouvons l'égalité

$$(97) \quad \begin{aligned} &\int_{t_0}^{t_1} (J_a a' + J_b b' + \dots + J_l l' + J_m m' + \dots + J_n n')\, dt \\ &+ \int_{t_0}^{t_1} \Big[\Big(\mathcal{A} - \Phi_a + g_a \frac{a'}{|a'|}\Big) a' + \Big(\mathcal{B} - \Phi_b + g_b \frac{b'}{|b'|}\Big) b' + \dots \\ &\quad + \Big(\mathcal{L} - \Phi_l + g_l \frac{l'}{|l'|}\Big) l' + (\mathcal{M} - \Phi_m) m' + \dots + (\mathcal{N} - \Phi_n) n' \Big] dt \\ &+ \int_{t_0}^{t_1} (\varphi_a a' + \varphi_b b' + \dots + \varphi_l l')\, dt = 0. \end{aligned}$$

Discutons cette égalité (97).

Le premier terme du premier membre

$$\int_{t_0}^{t_1} (J_a a' + J_b b' + \dots + J_l l' + J_m m' + \dots + J_n n')\, dt$$

est le travail accompli de l'instant t_0 à l'instant t par les forces d'inertie; la force vive du système à l'instant t étant nulle, ce premier terme se réduit à $-\mathfrak{T}_1$, $\mathfrak{T}_1$ étant la force vive du système à l'instant t_1; il est donc essentiellement négatif.

Le troisième terme

$$\int_{t_0}^{t_1} (\varphi_a a' + \varphi_b b' + \dots + \varphi_l l')\, dt$$

est le travail de la viscosité entre les instants t_0 et t_1; il est aussi essentiellement négatif, à moins que le mouvement du système ne se réduise à un déplacement d'ensemble, cas auquel il est nul.

Si l'on prend l'instant t_1 assez voisin de l'instant t_0, l'état du système pendant tout l'intervalle de temps compris entre ces deux instants différera aussi peu que l'on voudra de son état à l'instant t_0; dès lors, en vertu des égalités (95), $(\mathcal{M} - \Phi_m)$, ..., $(\mathcal{N} - \Phi_n)$ seront aussi voisins de 0 que l'on

voudra, tandis qu'en vertu des conditions (94), les quantités

$$\begin{aligned}
&\mathcal{A} - \Phi_a + g_a \frac{a'}{|a'|},\\
&\mathcal{B} - \Phi_b + g_b \frac{b'}{|b'|},\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\
&\mathcal{L} - \Phi_l + g_l \frac{l'}{|l'|}
\end{aligned}$$

auront des valeurs finies, respectivement de signe contraire à a', b', ..., l'. A moins donc que le mouvement du système entre les instants t_0 et t_1 ne se réduise à un mouvement d'ensemble, le second terme du premier membre de l'égalité (97) est certainement négatif.

Si le mouvement du système entre les instants t_0 et t_1 ne se réduisait pas à un mouvement d'ensemble, la production de ce mouvement entraînerait l'égalité contradictoire (97) et serait impossible; d'ailleurs, le système ne peut prendre non plus aucun mouvement d'ensemble, sans changement d'état et de disposition relative de ses diverses parties, puisqu'il vérifie les conditions d'équilibre (95) d'un solide invariable.

La proposition énoncée est donc démontrée.

Excédant les limites de la proposition précédente, nous admettons l'hypothèse suivante :

HYPOTHÈSE. — *Pour qu'un système entouré de corps extérieurs invariables, de même température que lui, et dont il est indépendant, soit en équilibre, il faut et il suffit que l'on ait les conditions*

$$(98)\qquad \left\{\begin{aligned}
&\gamma_a \leqq \mathcal{A} - \Phi_a \leqq -\gamma_a,\\
&\gamma_b \leqq \mathcal{B} - \Phi_b \leqq -\gamma_b,\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\
&\gamma_l \leqq \mathcal{L} - \Phi_l \leqq -\gamma_l.
\end{aligned}\right.$$

$$(95)\qquad \left\{\begin{aligned}
&\mathcal{M} - \Phi_m = 0,\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\\
&\mathcal{N} - \Phi_n = 0.
\end{aligned}\right.$$

Dès maintenant il est possible d'apercevoir que les conditions d'équilibre que nous venons d'obtenir sont sauves des contradictions expérimentales auxquelles se heurtaient les conditions d'équilibre établies sans tenir compte du frottement.

1° Les quantités

$$\gamma_a, \gamma_b, \ldots, \gamma_l,$$

$$\mathcal{A} - \Phi_a, \mathcal{B} - \Phi_b, \ldots, \mathcal{L} - \Phi_l, \mathcal{M} - \Phi_m, \ldots, \mathcal{N} - \Phi_n$$

sont des fonctions des variables

$$\alpha, \beta, \ldots, \lambda, T,$$
$$A, B, \ldots, L.$$

Dès lors, il est facile de voir que *si l'on se donne la température absolue* T *et les actions extérieures* A, B, ..., L, *il existera, en général, une infinité de systèmes de valeurs des variables normales* α, β, ..., λ, *dont chacun définira un état d'équilibre du système matériel; ces systèmes de valeurs formeront un ensemble continu.*

2° Si l'on ne tenait pas compte du frottement, on trouverait comme conditions nécessaires et suffisantes de l'équilibre du système les égalités :

$$(99) \quad \left\{ \begin{array}{l} A - \dfrac{\partial \mathcal{F}}{\partial \alpha} = 0, \\ B - \dfrac{\partial \mathcal{F}}{\partial \beta} = 0, \\ \cdots\cdots\cdots\cdots \\ L - \dfrac{\partial \mathcal{F}}{\partial \lambda} = 0. \end{array} \right.$$

Multiplions la première de ces égalités (99) par μ_{11}, la seconde par μ_{12}, ..., la dernière par μ_{1n} et ajoutons membre à membre les résultats obtenus, en tenant compte des égalités (84) et (86); nous trouvons la première des égalités

$$(100) \quad \left\{ \begin{array}{c} \mathcal{A} - \Phi_a = 0, \mathcal{B} = \Phi_b = 0, \ldots, \mathcal{L} - \Phi_l = 0, \\ \mathcal{M} - \Phi_m = 0, \ldots, \mathcal{N} - \Phi_n = 0, \end{array} \right.$$

qui sont ainsi équivalentes aux égalités (99).

Les quantités $\gamma_a, \gamma_b, \ldots, \gamma_l$ étant négatives, lorsque les égalités (100) sont vérifiées, les conditions (98) et (95) sont satisfaites; mais, en général, la réciproque de cette proposition n'est pas vraie. On peut donc énoncer la proposition suivante :

Tout état d'un système qui est état d'équilibre selon la thermodynamique classique, est encore état d'équilibre selon la théorie qui est ici développée; mais cette théorie indique la possibilité d'une infinité d'états d'équilibre que la thermodynamique classique ne faisait pas prévoir.

Les états d'équilibre déterminés en tenant compte du frottement offrent donc, de prime abord, les caractères essentiels que nous avions attribués aux *états de faux équilibre*.

§ 3. *Coefficients calorifiques du système précédent.*

Les coefficients calorifiques relatifs aux variables $\alpha, \beta, \ldots, \lambda$, T, qui déterminent le système sont définis au moyen du principe de la conservation de l'énergie, qui s'applique aussi bien aux systèmes offrant du frottement qu'aux systèmes qui en sont dépourvus; la quantité de chaleur que le système dégage dans une modification réelle quelconque a pour valeur

$$(101) \quad dQ = -\left(R_\alpha \frac{d\alpha}{dt} + R_\beta \frac{d\beta}{dt} + \ldots + R_\lambda \frac{d\lambda}{dt} + c\frac{dT}{dt}\right) dt,$$

$R_\alpha, R_\beta, \ldots, R_\lambda$, c étant déterminés par les égalités

$$(102) \quad \begin{cases} E\dfrac{\partial U}{\partial \alpha} - \dfrac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \alpha} + \dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \alpha'} - A = ER_\alpha, \\ E\dfrac{\partial U}{\partial \beta} - \dfrac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \beta} + \dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \beta'} - B = ER_\beta, \\ \dotfill \\ E\dfrac{\partial U}{\partial \lambda} - \dfrac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \lambda} + \dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \lambda'} - L = ER_\lambda, \\ \qquad E\dfrac{\partial U}{\partial T} = Ec. \end{cases}$$

Désignons par $\rho_a, \rho_b, \ldots, \rho_l$ des quantités, fonctions des mêmes variables que $R_\alpha, R_\beta, \ldots, R_\lambda$, définies par les n équations linéaires

$$(103) \quad \begin{cases} \mu_{11}\rho_a + \mu_{21}\rho_b + \ldots + \mu_{n1}\rho_l = R_\alpha, \\ \mu_{12}\rho_a + \mu_{22}\rho_b + \ldots + \mu_{n2}\rho_l = R_\beta, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \mu_{1n}\rho_a + \mu_{2n}\rho_b + \ldots + \mu_{nn}\rho_l = R_\lambda. \end{cases}$$

En vertu de ces égalités et des égalités (83), on aura

$$(104) \quad dQ = -\left(\rho_a a' + \rho_b b' + \ldots + \rho_l l' + c\frac{dT}{dt}\right)dt.$$

D'ailleurs, les égalités (103) peuvent également s'écrire

$$(105) \quad \begin{cases} \rho_a = \mu'_{11}R_\alpha + \mu'_{12}R_\beta + \ldots + \mu'_{1n}R_\lambda, \\ \rho_b = \mu'_{21}R_\alpha + \mu'_{22}R_\beta + \ldots + \mu'_{2n}R_\lambda, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \rho_l = \mu'_{n1}R_\alpha + \mu'_{n2}R_\beta + \ldots + \mu'_{nn}R_\lambda. \end{cases}$$

Posons

$$(106) \quad \begin{cases} u_a = \mu'_{11}\frac{\partial U}{\partial \alpha} + \mu'_{12}\frac{\partial U}{\partial \beta} + \ldots + \mu'_{1n}\frac{\partial U}{\partial \lambda}, \\ u_b = \mu'_{21}\frac{\partial U}{\partial \alpha} + \mu'_{22}\frac{\partial U}{\partial \beta} + \ldots + \mu'_{2n}\frac{\partial U}{\partial \lambda}, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ u_l = \mu'_{n1}\frac{\partial U}{\partial \alpha} + \mu'_{n2}\frac{\partial U}{\partial \beta} + \ldots + \mu'_{nn}\frac{\partial U}{\partial \lambda}. \end{cases}$$

Dans une modification virtuelle quelconque du système, nous aurons

$$(107) \quad \delta U = u_a\delta a + u_b\delta b + \ldots + u_l\delta l + \frac{\partial U}{\partial T}dt$$

et, dans une modification réelle,

$$(108) \quad \frac{dU}{dt} = u_a a' + u_b b' + \ldots + u_l l' + \frac{\partial U}{\partial T}\frac{dT}{dt}.$$

Les égalités (102) et (105), jointes aux égalités (84), (88) et (106) donnent :

$$
(109) \quad \left\{
\begin{aligned}
E\rho_a &= E u_a - J_a - \mathcal{A}, \\
E\rho_b &= E u_b - J_b - \mathcal{B}, \\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\
E\rho_l &= E u_l - J_l - \mathcal{L}, \\
E c &= \frac{\partial U}{\partial t}.
\end{aligned}
\right.
$$

Les égalités (104) et (109) font connaître la quantité de chaleur dégagée dans une modification réelle du système.

Les égalités (80), (86) et (106) donnent aisément

$$
(110) \quad \left\{
\begin{aligned}
E u_a &= \Phi_a - T \frac{\partial \Phi_a}{\partial T}, \\
E u_b &= \Phi_b - T \frac{\partial \Phi_b}{\partial T}, \\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\
E u_l &= \Phi_l - T \frac{\partial \Phi_l}{\partial T}, \\
E \frac{\partial U}{\partial T} &= \quad - T \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial T^2}.
\end{aligned}
\right.
$$

Ces égalités, jointes aux égalités (93) et (109), donnent

$$
(111) \quad \left\{
\begin{aligned}
E\rho_a &= - T \frac{\partial \Phi_a}{\partial T} + \varphi_a + g_a \frac{a'}{|a'|}, \\
E\rho_b &= - T \frac{\partial \Phi_b}{\partial T} + \varphi_b + g_b \frac{b'}{|b'|}, \\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\
E\rho_l &= - T \frac{\partial \Phi_l}{\partial T} + \varphi_l + g_l \frac{l'}{|l'|}, \\
E c &= - T \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial T^2}.
\end{aligned}
\right.
$$

Posons

$$
(112) \quad ES = - \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T}.
$$

L'égalité (80) deviendra

$$\mathcal{F} = \mathrm{E}(\mathrm{U} - \mathrm{TS}). \tag{113}$$

Posons

$$(114) \quad \left\{ \begin{array}{l} s_a = \mu'_{11} \dfrac{\partial \mathrm{S}}{\partial \alpha} + \mu'_{12} \dfrac{\partial \mathrm{S}}{\partial \beta} + \ldots + \mu'_{1n} \dfrac{\partial \mathrm{S}}{\partial \lambda}, \\ s_b = \mu'_{21} \dfrac{\partial \mathrm{S}}{\partial \alpha} + \mu'_{22} \dfrac{\partial \mathrm{S}}{\partial \beta} + \ldots + \mu'_{2n} \dfrac{\partial \mathrm{S}}{\partial \lambda}, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ s_l = \mu'_{n1} \dfrac{\partial \mathrm{S}}{\partial \alpha} + \mu'_{n2} \dfrac{\partial \mathrm{S}}{\partial \beta} + \ldots + \mu'_{nn} \dfrac{\partial \mathrm{S}}{\partial \lambda}. \end{array} \right.$$

L'expression

$$\delta \mathrm{S} = s_a \delta a + s_b \delta b + \ldots + s_l \delta l + \frac{\partial \mathrm{S}}{\partial \mathrm{T}} \delta \mathrm{T} \tag{115}$$

représente la variation de l'*entropie* S du système durant une modification virtuelle; la variation de la même entropie durant une modification réelle est donnée par l'égalité

$$(115^{bis}) \quad d\mathrm{S} = \left(s_a a' + s_b b' + \ldots + s_l l' + \frac{\partial \mathrm{S}}{\partial \mathrm{T}} \frac{d\mathrm{T}}{dt} \right) dt.$$

Des égalités (86), (112) et (114), on conclut sans peine les suivantes :

$$(116) \quad \mathrm{E} s_a = - \frac{\partial \Phi_a}{\partial \mathrm{T}}, \ \mathrm{E} s_b = - \frac{\partial \Phi_b}{\partial \mathrm{T}}, \ \ldots, \ \mathrm{E} s_l = - \frac{\partial \Phi_l}{\partial \mathrm{T}},$$

moyennant lesquelles les égalités (111) deviennent

$$(118) \quad \left\{ \begin{array}{l} \mathrm{E} \rho_a = \mathrm{ET} s_a + \varphi_a + g_a \dfrac{a'}{|a'|}, \\ \mathrm{E} \rho_b = \mathrm{ET} s_b + \varphi_b + g_b \dfrac{b'}{|b'|}, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \mathrm{E} \rho_l = \mathrm{ET} s_l + \varphi_l + g_l \dfrac{l'}{|l'|}, \\ \mathrm{E} c \ = \mathrm{ET} \dfrac{\partial \mathrm{S}}{\partial \mathrm{T}}. \end{array} \right.$$

Divisons par ET les deux membres des égalités (118); multiplions-les respectivement par $a'dt$, $b'dt$, ..., $l'dt$, $\frac{dT}{dt}dt$ et ajoutons membre à membre les résultats obtenus, en tenant compte des égalités (104) et (105 *bis*); nous trouvons

$$(119) \qquad \frac{dQ}{T} + dS = -\frac{1}{ET}(\varphi_a a' + \varphi_b b' + \ldots + \varphi_l l')\,dt \\ -\frac{1}{ET}\left(g_a \frac{a'^2}{|a'|} + g_b \frac{b'^2}{|b'|} + \ldots + g_l \frac{l'^2}{|l'|}\right)dt.$$

L'expression (91 *bis*)

$$(\varphi_a a' + \varphi_b b' + \ldots + \varphi_l l')\,dt$$

est le travail accompli par la viscosité, durant la modification réelle éprouvée par le système pendant le temps dt; ce travail est négatif en général, et nul dans certains cas exceptionnels.

L'expression

$$\left(g_a \frac{a'^2}{|a'|} + g_b \frac{b'^2}{|b'|} + \ldots + g_l \frac{l'^2}{|l'|}\right)dt$$

est le travail accompli par le frottement durant le temps dt; ce travail est négatif en général; il est nul dans certains cas particuliers.

L'égalité (119) entraîne donc l'inégalité, vraie pour toute modification réelle,

$$(120) \qquad \frac{dQ}{T} + dS \geqq 0,$$

le signe d'égalité étant réservé au cas où aucun travail n'est accompli, durant la modification considérée, ni par la viscosité, ni par le frottement.

Si, avec Clausius, on donne le nom de *transformation totale* correspondant à la modification considérée, au quotient $\frac{dQ}{T}$; le nom de *transformation compensée* à la quantité $(-dS)$; enfin, le nom de *transformation non compensée* à l'excès de

la transformation totale sur la transformation compensée, on voit que l'on peut énoncer la proposition suivante :

La transformation non compensée qui accompagne une modification réelle ne peut jamais être négative; en général elle est positive.

A cette proposition de Clausius, l'analyse précédente ajoute quelque chose; elle nous renseigne sur la nature de la transformation non compensée; elle nous montre que celle-ci se compose de deux parties : l'une est le quotient par (— ET) du travail de la viscosité; l'autre est le quotient par (— ET) du travail du frottement.

Si nous intégrons la condition (120) pour un cycle fermé, nous trouvons que, *pour tout cycle réel, on a*

$$(121) \qquad \int \frac{dQ}{T} \geqq 0,$$

le signe d'égalité étant relatif au cas particulier où le frottement et la viscosité n'accomplissent aucun travail durant le parcours du cycle.

On retrouve ainsi la célèbre inégalité de Clausius.

§ 4. *Système formé de parties indépendantes portées à des températures différentes.*

Considérons maintenant un système formé de plusieurs parties indépendantes; pour fixer les idées, nous supposerons qu'il existe seulement deux telles parties et nous les désignerons par les indices 1 et 2.

Nous supposerons que ces parties soient portées à des températures différentes, que nous désignerons par T_1, T_2; soient α_1, β_1, ..., λ_1 les variables normales qui définissent l'état de la première partie; α_2, β_2, ..., λ_2, les variables normales qui définissent l'état de la seconde partie.

L'énergie interne U du système formé par les parties 1 et 2 pourra s'écrire

$$(122) \qquad U = U_1 + U_2 + \Psi,$$

U_1, U_2, étant les énergies internes des parties 1 et 2 considérées isolément, et Ψ une fonction des variables α_1, β_1, ..., λ_1, α_2, β_2, ..., λ_2, mais point de T_1, T_2.

Les quantités

$$(123) \quad \mathfrak{A}_1 = - E \frac{\partial \Psi}{\partial \alpha_1}, \quad \mathfrak{B}_1 = - E \frac{\partial \Psi}{\partial \beta_1}, \quad \ldots, \quad \mathfrak{L}_1 = - E \frac{\partial \Psi}{\partial \lambda_1}$$

sont, par définition, les actions exercées par le corps 2 sur le corps 1.

Les quantités

$$(123^{bis}) \quad \mathfrak{A}_2 = - E \frac{\partial \Psi}{\partial \alpha_2}, \quad \mathfrak{B}_2 = - E \frac{\partial \Psi}{\partial \beta_2}, \quad \ldots, \quad \mathfrak{L}_2 = - E \frac{\partial \Psi}{\partial \lambda_2}$$

sont, par définition, les actions exercées par le corps 1 sur le corps 2.

Soient δa_1, δb_1, ..., δl_1 la modification principale du corps 1, cette modification étant définie par les égalités (82) ou (82bis), où $\delta\alpha$, $\delta\beta$, ..., $\delta\lambda$ sont remplacés par $\delta\alpha_1$, $\delta\beta_1$, ..., $\delta\lambda_1$.

Posons

$$(124) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Psi_{a_1} = \mu'_{11} \dfrac{\partial \Psi}{\partial \alpha_1} + \mu'_{12} \dfrac{\partial \Psi}{\partial \beta_1} + \ldots + \mu'_{1n} \dfrac{\partial \Psi}{\partial \lambda_1}, \\ \Psi_{b_1} = \mu'_{21} \dfrac{\partial \Psi}{\partial \alpha_1} + \mu'_{22} \dfrac{\partial \Psi}{\partial \beta_1} + \ldots + \mu'_{2n} \dfrac{\partial \Psi}{\partial \lambda_1}, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \Psi_{l_1} = \mu'_{n1} \dfrac{\partial \Psi}{\partial \alpha_1} + \mu'_{n2} \dfrac{\partial \Psi}{\partial \beta_1} + \ldots + \mu'_{nn} \dfrac{\partial \Psi}{\partial \lambda_1}. \end{array} \right.$$

Écrivons, pour le système 1, des égalités analogues aux égalités (13) ; nous aurons

$$(125) \quad \left\{ \begin{array}{l} \mathcal{A}_1 - E\Psi_{a_1} - \Phi_{a_1} + J_{a_1} + \varphi_{a_1} + g_{a_1} \dfrac{a'_1}{|a'_1|} = 0, \\ \mathcal{B}_1 - E\Psi_{b_1} - \Phi_{b_1} + J_{b_1} + \varphi_{b_1} + g_{b_1} \dfrac{b'_1}{|b'_1|} = 0, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \mathcal{L}_1 - E\Psi_{l_1} - \Phi_{l_1} + J_{l_1} + \varphi_{l_1} + g_{l_1} \dfrac{l'_1}{|l'_1|} = 0, \end{array} \right.$$

$A_1, B_1, \ldots, L_1$ dépendant des actions exercées sur le corps 1 par des corps extérieurs autres que le corps 2.

Posons

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}_1 + \mathcal{F}_2 + \mathrm{E}\Psi, \tag{126}$$

$\mathcal{F}_1$, $\mathcal{F}_2$, étant les potentiels thermodynamiques internes des corps 1, 2, considérés isolément ; comme Ψ ne dépend pas de T_1, T_2, que $\mathcal{F}_1$ dépend de T_1, mais point de T_2, que $\mathcal{F}_2$ dépend de T_2, mais point de T_1, on pourra écrire l'égalité (122) :

$$\mathrm{EU} = \mathcal{F} - T_1 \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T_1} - T_2 \frac{\partial \mathcal{F}_2}{\partial T_2}. \tag{127}$$

Si $\Theta_{a_1}, \Theta_{b_1}, \ldots, \Theta_{l_1}$ sont des quantités formées au moyen du potentiel thermodynamique interne $\mathcal{F}$ du système entier comme $\Phi_{a_1}, \Phi_{b_1}, \ldots, \Phi_{l_1}$ sont formés au moyen du potentiel thermodynamique $\mathcal{F}_1$ du seul corps 1, on aura évidemment, en vertu de l'égalité (126),

$$\left\{\begin{aligned} \Theta_{a_1} &= \Phi_{a_1} + \mathrm{E}\Psi_{a_1}, \\ \Theta_{b_1} &= \Phi_{b_1} + \mathrm{E}\Psi_{b_1}, \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \Theta_{l_1} &= \Phi_{l_1} + \mathrm{E}\Psi_{l_1} \end{aligned}\right. \tag{128}$$

et les égalités (125) pourront s'écrire

$$\left\{\begin{aligned} &\mathcal{A}_1 - \Theta_{a_1} + J_{a_1} + \varphi_{a_1} + g_{a_1} \frac{a'_1}{|a'_1|} = 0, \\ &\mathcal{B}_1 - \Theta_{b_1} + J_{b_1} + \varphi_{b_1} + g_{b_1} \frac{b'_1}{|b'_1|} = 0, \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ &\mathcal{L}_1 - \Theta_{l_1} + J_{l_1} + \varphi_{l_1} + g_{l_1} \frac{l'_1}{|l'_1|} = 0. \end{aligned}\right. \tag{129}$$

On peut écrire, pour le corps 2, des égalités analogues ; l'ensemble de ces égalités représente l'extension des égalités (93) à un système, formé de plusieurs parties indépendantes les unes des autres, qui sont portées à des températures différentes.

Par des raisonnements analogues, qu'il est inutile de

développer, on étendra à un semblable système les égalités (109), (110), (111) et (118).

Envisageons, en particulier, les égalités (118).

Nous pourrons, pour le corps 1, écrire les égalités

$$(130)\quad \left\{\begin{aligned} E\rho_{a_1} &= ET_1 s_{a_1} + \varphi_{a_1} + g_{a_1}\frac{a_1'}{|a_1'|},\\ E\rho_{b_1} &= ET_1 s_{b_1} + \varphi_{b_1} + g_{b_1}\frac{b_1'}{|b_1'|},\\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\\ E\rho_{l_1} &= ET_1 s_{l_1} + \varphi_{l_1} + g_{l_1}\frac{l_1'}{|l_1'|},\\ Ec_1 &= ET_1\frac{\partial S_1}{\partial T_1}, \end{aligned}\right.$$

S_1 étant l'entropie du corps 1 considéré isolément.

On peut, pour le corps 2, écrire des égalités analogues.

Dans une modification réelle quelconque du système, on a

$$\frac{dS_1}{dt} = s_{a_1}a_1' + s_{b_1}b_1' + \ldots + s_{l_1}l_1' + \frac{\partial S_1}{\partial T_1}\frac{dT_1}{dt}.$$

Les égalités (130) donnent donc

$$\begin{aligned}\frac{dQ_1}{T_1} + dS_1 = &-\frac{1}{ET_1}(\varphi_{a_1}a_1' + \varphi_{b_1}b_1' + \ldots + \varphi_{l_1}l_1')\,dt\\ &-\frac{1}{ET_1}\left(g_{a_1}\frac{a_1'^2}{|a_1'|} + g_{b_1}\frac{b_1'^2}{|b_1'|} + \ldots + g_{l_1}\frac{l_1'^2}{|l_1'|}\right)dt.\end{aligned}$$

Une égalité analogue s'applique au corps 2. Si donc on désigne par

$$(131)\qquad S = S_1 + S_2$$

l'*entropie totale* du système, on pourra écrire

$$(132)\quad \begin{aligned}\frac{dQ_1}{T_1} + \frac{dQ_2}{T_2} + dS = &-\frac{1}{ET_1}(\varphi_{a_1}a_1' + \varphi_{b_1}b_1' + \ldots + \varphi_{l_1}l_1')\,dt\\ &-\frac{1}{ET_1}\left(g_{a_1}\frac{a_1'^2}{|a_1'|} + g_{b_1}\frac{b_1'^2}{|b_1'|} + \ldots + g_{l_1}\frac{l_1'^2}{|l_1'|}\right)dt\\ &-\frac{1}{ET_2}(\varphi_{a_2}a_2' + \varphi_{b_2}b_2' + \ldots + \varphi_{l_2}l_2')\,dt\\ &-\frac{1}{ET_2}\left(g_{a_2}\frac{a_2'^2}{|a_2'|} + g_{b_2}\frac{b_2'^2}{|b_2'|} + \ldots + g_{l_2}\frac{l_2'^2}{|l_2'|}\right)dt.\end{aligned}$$

De cette égalité on déduit la condition

$$\frac{dQ_1}{T_1} + \frac{dQ_2}{T_2} + dS \geqq 0, \tag{133}$$

le signe $=$ étant relatif au cas où aucun travail de viscosité ni de frottement ne se produit dans le système durant la modification considérée.

Plus généralement, quel que soit le nombre des parties, indépendantes les unes des autres, dont se compose le système, on aura

$$\sum_i \frac{dQ_i}{T_i} + dS \geqq 0. \tag{133 bis}$$

En intégrant pour un cycle fermé, on trouve

$$\int \sum_i \frac{dQ_i}{T_i} \geqq 0, \tag{134}$$

ce qui est l'extension au système considéré de l'inégalité de Clausius.

CHAPITRE II

Influence des frottements sur les changements d'état d'un système soumis à une pression normale et uniforme.

---

§ 1. *Étude du système en prenant la pression pour variable indépendante.*

Ce Chapitre va être consacré à l'étude de systèmes particuliers qui sont ceux dont l'on traite le plus souvent en mécanique chimique.

Ces systèmes se composent d'une ou de plusieurs masses homogènes; pour fixer les idées, nous admettrons l'existence de deux telles masses que nous nommerons M_1, M_2; les variables qui définissent l'état d'un tel système sont, outre sa température T, les volumes spécifiques v_1, v_2, des masses M_1, M_2, et un certain nombre n d'autres variables α, β, ..., λ, qui fixent son état physique et chimique; les variables v_1, v_2, α, β, ..., λ sont supposées normales; les masses M_1, M_2 peuvent être des fonctions de α, β, ..., λ.

Les actions extérieures qui sollicitent le système se réduisent à une pression normale et uniforme P.

Soit V le volume total du système.

On a

$$V = M_1 v_1 + M_2 v_2. \tag{135}$$

Le travail externe a pour valeur

$$\begin{aligned} d\mathfrak{T} = - P dV = & - M_1 P dv_1 - M_2 P dv_2 \\ & - P v_1 \frac{\partial M_1}{\partial \alpha} d\alpha - P v_2 \frac{d M_2}{\partial a} d\alpha \\ & - \dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ & - P v_1 \frac{\partial M_1}{\partial \lambda} d\lambda - P v_2 \frac{\partial M_2}{\partial \lambda} d\lambda. \end{aligned} \tag{136}$$

Les actions extérieures relatives aux variables normales v_1, v_2, α, ..., λ ont donc pour valeurs respectives

$$\left\{ \begin{aligned} & \Pi_1 = - M_1 P_1, \\ & \Pi_2 = - M_2 P_2, \\ & A = - P \left(v_1 \frac{\partial M_1}{\partial \alpha} + v_2 \frac{\partial M_2}{\partial \alpha} \right), \\ & \dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ & L = - P \left(v_1 \frac{\partial M_1}{\partial \lambda} + v_2 \frac{\partial M_2}{\partial \lambda} \right). \end{aligned} \right. \tag{137}$$

Nous admettrons que les modifications principales d'un semblable système sont :

1° Les variations δv_1, δv_2 des volumes spécifiques v_1, v_2.

2° n fonctions linéaires et homogènes δa, δb, ..., δl des n variations $\delta\alpha$, $\delta\beta$, ..., $\delta\lambda$, ces fonctions étant définies par des équations semblables aux équations (82) ou (82 *bis*).

Nous admettrons que l'on peut négliger la viscosité et le frottement relatifs aux modifications principales δv_1, δv_2,

$$\varphi_{v_1} = 0, \qquad \varphi_{v_2} = 0,$$
$$g_{v_1} = 0, \qquad g_{v_2} = 0.$$

Enfin nous négligerons les variations de la force vive et, partant, les forces d'inertie.

Moyennant ces hypothèses, les équations, semblables aux

équations (93), qui régissent les transformations du système, deviendront

$$(138) \qquad \begin{cases} M_1 P + \dfrac{\partial \mathcal{F}}{\partial v_1} = 0, \\ M_2 P + \dfrac{\partial \mathcal{F}}{\partial v_2} = 0, \end{cases}$$

$$(139) \qquad \begin{cases} \mathcal{A} - \Phi_a + \varphi_a + g_a \dfrac{a'}{|a'|} = 0, \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ \mathcal{L} - \Phi_l + \varphi_l + g_l \dfrac{l'}{|l'|} = 0. \end{cases}$$

Dans ces équations (139), $\mathcal{A}$, $\mathcal{B}$, ..., $\mathcal{L}$ s'obtiennent en remplaçant, dans les équations (84), A, B, ..., L par leurs valeurs (137).

Les coefficients calorifiques du système auront pour valeurs, d'après les égalités (109), (110) et (138),

$$(140) \qquad Ec = -T \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial T^2},$$

$$(141) \qquad \begin{cases} E\rho_{v_1} = \dfrac{\partial \mathcal{F}}{\partial v_1} - T \dfrac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial v_1 \partial T} + M_1 P = -T \dfrac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial v_1 \partial T}, \\ E\rho_{v_2} = \dfrac{\partial \mathcal{F}}{\partial v_2} - T \dfrac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial v_2 \partial T} + M_2 P = -T \dfrac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial v_2 \partial T}, \end{cases}$$

$$(142) \qquad \begin{cases} E\rho_a = \Phi_a - T \dfrac{\partial \Phi_a}{\partial T} - \mathcal{A}, \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ E\rho_l = \Phi_l - T \dfrac{\partial \Phi_l}{\partial T} - \mathcal{L}. \end{cases}$$

Les équations (138) où $\mathcal{F}$ est une fonction de $v_1, v_2, \alpha, \dots, \lambda, T$, où M_1, M_2 sont des fonctions de $\alpha, \beta, \dots, \lambda$, permettent de déterminer v_1, v_2, en fonctions de $P, \alpha, \beta, \dots, \lambda, T$:

$$(143) \qquad \begin{cases} v_1 = \Psi_1(P, \alpha, \beta, \dots, \lambda, T), \\ v_2 = \Psi_2(P, \alpha, \beta, \dots, \lambda, T). \end{cases}$$

Le volume total du système, défini par l'égalité (135), devient alors une fonction de P, α, β, ..., λ, T.

Considérons l'expression (F + PV); remplaçons-y les variables v_1, v_2 par leurs expressions en fonctions de P, α, β, ..., λ, T; cette expression devient une fonction de ces nouvelles variables: H (P, α, β, ..., λ, T).

D'après la définition de cette fonction, nous avons

$$(144)\quad \left\{\begin{aligned} \frac{\partial H}{\partial T} &= \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial T} + \left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial v_1} + M_1 P\right)\frac{\partial \Psi_1}{\partial T} + \left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial v_2} + M_2 P\right)\frac{\partial \Psi_2}{\partial T},\\ \frac{\partial H}{\partial P} &= V + \left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial v_1} + M_1 P\right)\frac{\partial \Psi_1}{\partial P} + \left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial v_2} + M_2 P\right)\frac{\partial \Psi_2}{\partial P},\\ \frac{\partial H}{\partial \alpha} &= \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \alpha} + P\left(v_1 \frac{\partial M_1}{\partial \alpha} + v_2 \frac{\partial M_2}{\partial \alpha}\right)\\ &\quad + \left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial v_1} + M_1 P\right)\frac{\partial \Psi_1}{\partial \alpha} + \left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial v_2} + M_2 P\right)\frac{\partial \Psi_2}{\partial \alpha},\\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\\ \frac{\partial H}{\partial \lambda} &= \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \lambda} + P\left(v_1 \frac{\partial M_1}{\partial \lambda} + v_2 \frac{\partial M_2}{\partial \lambda}\right)\\ &\quad + \left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial v_1} + M_1 P\right)\frac{\partial \Psi_1}{\partial \lambda} + \left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial v_2} + M_2 P\right)\frac{\partial \Psi_2}{\partial \lambda}. \end{aligned}\right.$$

En vertu des égalités (112), (137) et (138), ces égalités (144) deviennent

$$(145)\qquad \frac{\partial H}{\partial T} = -\,ES,$$

$$(146)\qquad \frac{\partial H}{\partial P} = V,$$

$$(147)\qquad \left\{\begin{aligned} \frac{\partial H}{\partial \alpha} &= \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \alpha} - A,\\ &\cdots\cdots\cdots\\ \frac{\partial H}{\partial \lambda} &= \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \lambda} - L. \end{aligned}\right.$$

Posons

$$(148)\quad \left\{\begin{aligned} \eta_a &= \mu'_{11}\frac{\partial H}{\partial \alpha} + \mu'_{12}\frac{\partial H}{\partial \beta} + \dots + \mu'_{1n}\frac{\partial H}{\partial \lambda},\\ &\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\\ \eta_l &= \mu'_{n1}\frac{\partial H}{\partial \alpha} + \mu'_{n2}\frac{\partial H}{\partial \beta} + \dots + \mu'_{nn}\frac{\partial H}{\partial \lambda}. \end{aligned}\right.$$

Il est aisé de voir, en vertu des égalités (84), (86) et (147) que l'on aura :

$$(149)\quad \left\{\begin{aligned} \eta_a &= \Phi_a - \mathcal{A},\\ &\dots\dots\dots\dots\\ \eta_l &= \Phi_l - \mathcal{L}. \end{aligned}\right.$$

Les équations (139) peuvent alors s'écrire

$$(150)\quad \left\{\begin{aligned} \eta_a - \varphi_a - g_a\frac{a'}{|a'|} &= 0,\\ &\dots\dots\dots\dots\dots\dots\\ \eta_l - \varphi_l - g_l\frac{l'}{|l'|} &= 0. \end{aligned}\right.$$

L'égalité (145), qui équivaut à l'égalité

$$\frac{\partial H}{\partial T} = \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T},$$

donne

$$(151)\quad \left\{\begin{aligned} \frac{\partial^2 H}{\partial T^2} &= \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial T^2} + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial v_1 \partial T}\frac{\partial \Psi_1}{\partial T} + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial v_2 \partial T}\frac{\partial \Psi_2}{\partial T},\\ \frac{\partial^2 H}{\partial P \partial T} &= \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial T \partial v_1}\frac{\partial \Psi_1}{\partial P} + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial T \partial v_2}\frac{\partial \Psi_2}{\partial P},\\ \frac{\partial^2 H}{\partial \alpha \partial T} &= \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha \partial T} + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial v_1 \partial T}\frac{\partial \Psi_1}{\partial \alpha} + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial v_2 \partial T}\frac{\partial \Psi_2}{\partial \alpha},\\ &\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\\ \frac{\partial^2 H}{\partial \lambda \partial T} &= \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \lambda \partial T} + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial v_1 \partial T}\frac{\partial \Psi_1}{\partial \lambda} + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial v_2 \partial T}\frac{\partial \Psi_2}{\partial \lambda}. \end{aligned}\right.$$

Or les égalités (138), (140), (141) (149), montrent que la

quantité de chaleur dégagée dans une modification réelle ou virtuelle quelconque peut s'écrire :

$$\begin{aligned} \mathrm{E}\,d\mathrm{Q} = \mathrm{T}\,\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \mathrm{T}^2}\,\delta\mathrm{T} + \mathrm{T}\,\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial v_1 \partial \mathrm{T}}\,\delta v_1 + \mathrm{T}\,\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial v_2 \partial \mathrm{T}}\,\delta v_2 \\ - \left(\eta_a - \mathrm{T}\,\frac{\partial \Phi_a}{\partial \mathrm{T}}\right)\delta a - \ldots - \left(\eta_l - \mathrm{T}\,\frac{\partial \Phi_l}{\partial \mathrm{T}}\right)\delta l \end{aligned}$$

ou bien, en vertu des égalités (82bis), (84), (86) et (143),

$$\begin{aligned} \mathrm{E}\,d\mathrm{Q} = {} & \mathrm{T}\left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \mathrm{T}^2} + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial v_1 \partial \mathrm{T}}\,\frac{\partial \Psi_1}{\partial \mathrm{T}} + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial v_2 \partial \mathrm{T}}\,\frac{\partial \Psi_2}{\partial \mathrm{T}}\right)\delta\mathrm{T} \\ & + \mathrm{T}\left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial v_1 \partial \mathrm{T}}\,\frac{\partial \Psi_1}{\partial \mathrm{P}} + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial v_2 \partial \mathrm{T}}\,\frac{\partial \Psi_2}{\partial \mathrm{P}}\right)\delta\mathrm{P} \\ & - \left[\frac{\partial \mathrm{H}}{\partial \alpha} - \mathrm{T}\left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha \partial \mathrm{T}} + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial v_2 \partial \mathrm{T}}\,\frac{\partial \Psi_1}{\partial \alpha} + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial v_2 \partial \mathrm{T}}\,\frac{\partial \Psi_2}{\partial \alpha}\right)\right]\delta\alpha \\ & - \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ & - \left[\frac{\partial \mathrm{H}}{\partial \lambda} - \mathrm{T}\left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \lambda \partial \mathrm{T}} + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial v_1 \partial \mathrm{T}}\,\frac{\partial \Psi_1}{\partial \lambda} + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial v_2 \partial \mathrm{T}}\,\frac{\partial \Psi_2}{\partial \lambda}\right)\right]\delta\lambda. \end{aligned}$$

En vertu des égalités (151), cette égalité peut s'écrire

$$(152) \qquad d\mathrm{Q} = -(\mathcal{R}_{\mathrm{P}}\delta\mathrm{P} + \mathcal{R}_{\alpha}\delta\alpha + \ldots + \mathcal{R}_{\lambda}\delta_{\lambda} + \mathcal{C}\delta\mathrm{T})$$

avec

$$(153) \qquad \left\{ \begin{aligned} \mathrm{E}\mathcal{R}_{\mathrm{P}} &= \qquad - \mathrm{T}\,\frac{\partial^2 \mathrm{H}}{\partial \mathrm{P} \partial \mathrm{T}}, \\ \mathrm{E}\mathcal{R}_{\alpha} &= \frac{\partial \mathrm{H}}{\partial \alpha} - \mathrm{T}\,\frac{\partial^2 \mathrm{H}}{\partial \alpha \partial \mathrm{T}}, \\ \mathrm{E}\mathcal{R}_{\lambda} &= \frac{\partial \mathrm{H}}{\partial \lambda} - \mathrm{T}\,\frac{\partial^2 \mathrm{H}}{\partial \lambda \partial \mathrm{T}}, \\ & \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \mathrm{E}\mathcal{C} &= \qquad - \mathrm{T}\,\frac{\partial^2 \mathrm{H}}{\partial \mathrm{T}^2}. \end{aligned} \right.$$

Les égalités (150) donnent

$$\eta_a \frac{da}{dt} + \ldots + \eta_l \frac{dl}{dt} = \varphi_a \frac{da}{dt} + \ldots + \varphi_l \frac{dl}{dt} + g_a \frac{a'^2}{|a'|} + \ldots + g_l \frac{l'^2}{|l'|},$$

égalité d'où se conclut l'inégalité

$$\eta_a \frac{da}{dt} + \dots + \eta_l \frac{dl}{dt} < 0.$$

En vertu des inégalités (83) et (148), cette inégalité devient l'inégalité

$$(154) \qquad \frac{\partial H}{\partial \alpha} \frac{d\alpha}{dt} + \dots + \frac{\partial H}{\partial \lambda} \frac{d\lambda}{dt} < 0,$$

qui est vérifiée en toute modification réelle du système.

Si le système était dénué de frottement, les conditions d'équilibre seraient données par les égalités suivantes, déduites des égalités (150),

$$\eta_a = 0, \dots, \eta_l = 0,$$

qui peuvent s'écrire en vertu des égalités (148),

$$(155) \qquad \frac{\partial H}{\partial \alpha} = 0, \dots, \frac{\partial H}{\partial \lambda} = 0.$$

Les égalités ou inégalités (145), (146), (152), (153), (154), (155) sont indépendantes du choix des modifications principales et de la forme des fonctions $\varphi_a, \dots, \varphi_l, g_a, \dots, g_l$ qui définissent la viscosité et le frottement ; aussi sont-elles d'un emploi très commode, en thermodynamique, pour démontrer des propositions qui supposent l'existence de la viscosité et du frottement, mais n'exigent pas qu'on en ait une connaissance détaillée.

§ 2. *Étude du système en prenant le volume total pour variable indépendante.*

En vertu des égalités (135) et (143), le volume total V du système s'exprime en fonction de P, $\alpha, \dots, \lambda$, T ; on peut inversement exprimer P en fonction de V, $\alpha, \dots, \lambda$, T.

$$(156) \qquad P = \Theta(V, \alpha, \dots, \lambda, T)$$

et prendre V, $\alpha, \dots, \lambda$, T comme variables propres à déterminer l'état du système où les égalités (143) sont à chaque instant vérifiées.

Considérons l'expression (H — P V) et remplaçons-y P par son expression (156); nous obtenons une fonction des variables V, α, ..., λ, T: F (V, α, ..., λ, T)

La fonction F n'est autre que le potentiel thermodynamique interne $\mathcal{F}$, mais exprimée au moyen d'autres variables; on a donc

$$F = E\,(U - TS), \tag{157}$$

l'énergie interne U et l'entropie S étant exprimées en fonctions des variables V, α, ..., λ, T.

La définition de la fonction F donne

$$\begin{aligned}
\frac{\partial F}{\partial T} &= \frac{\partial H}{\partial T} + \left(\frac{\partial H}{\partial P} - V\right)\frac{\partial \Theta}{\partial T},\\
\frac{\partial F}{\partial V} &= -P + \left(\frac{\partial H}{\partial P} - V\right)\frac{\partial \Theta}{\partial V},\\
\frac{\partial F}{\partial \alpha} &= \frac{\partial H}{\partial \alpha} + \left(\frac{\partial H}{\partial P} - V\right)\frac{\partial \Theta}{\partial \alpha},\\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\\
\frac{\partial F}{\partial \lambda} &= \frac{\partial H}{\partial \lambda} + \left(\frac{\partial H}{\partial P} - V\right)\frac{\partial \Theta}{\partial \lambda}.
\end{aligned}$$

En vertu de l'égalité (146), ces égalités deviennent:

$$\frac{\partial F}{\partial V} = -P, \tag{158}$$

$$\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{\partial H}{\partial T}, \tag{159}$$

$$\left\{\begin{aligned}
\frac{\partial F}{\partial \alpha} &= \frac{\partial H}{\partial \alpha},\\
&\cdots\cdots\cdots\\
\frac{\partial F}{\partial \lambda} &= \frac{\partial H}{\partial \lambda}.
\end{aligned}\right. \tag{160}$$

Les égalités (145) et (159) donnent

$$\frac{\partial F}{\partial T} = -ES. \tag{161}$$

Cette égalité, jointe à l'égalité (157), donne

$$(162)\qquad F - T\frac{\partial F}{\partial T} = EU.$$

$$(163)\qquad \left\{\begin{aligned} \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} &= \frac{\partial^2 H}{\partial T^2} + \frac{\partial^2 H}{\partial P \partial T}\frac{\partial \Theta}{\partial T},\\ \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} &= \frac{\partial^2 H}{\partial P \partial T}\frac{\partial \Theta}{\partial P},\\ \frac{\partial^2 F}{\partial \alpha \partial T} &= \frac{\partial^2 H}{\partial \alpha \partial T} + \frac{\partial^2 H}{\partial P \partial T}\frac{\partial \Theta}{\partial \alpha},\\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\\ \frac{\partial^2 F}{\partial \lambda \partial T} &= \frac{\partial^2 H}{\partial \lambda \partial T} + \frac{\partial^2 H}{\partial P \partial T}\frac{\partial \Theta}{\partial \lambda}. \end{aligned}\right.$$

Or les égalités (152) et (153) permettent d'exprimer la quantité de chaleur dégagée dans une modification quelconque du système par l'égalité

$$(164)\qquad E\,dQ = -(r_V \delta V + r_\alpha \delta\alpha + \ldots + r_\lambda \delta\lambda + \gamma\delta T),$$

r_v, r_α, ..., r_λ, γ étant donnés par

$$\begin{aligned} r_V &= \mathcal{R}_P \frac{\partial \Theta}{\partial V},\\ r_\alpha &= \mathcal{R}_\alpha + \mathcal{R}_P \frac{\partial \Theta}{\partial \alpha},\\ &\cdots\cdots\cdots\\ r_\lambda &= \mathcal{R}_\lambda + \mathcal{R}_P \frac{\partial \Theta}{\partial \lambda},\\ \gamma &= \mathcal{C} + \mathcal{R}_P \frac{\partial \Theta}{\partial T}. \end{aligned}$$

En vertu des égalités (153), (160), (163), ces égalités deviennent

$$(165)\qquad \left\{\begin{aligned} E r_V &= -T\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T},\\ E r_\alpha &= \frac{\partial F}{\partial \alpha} - T\frac{\partial^2 F}{\partial \alpha \partial T},\\ &\cdots\cdots\cdots\\ E r_\lambda &= \frac{\partial F}{\partial \lambda} - T\frac{\partial^2 F}{\partial \lambda \partial T},\\ E\gamma &= -T\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}. \end{aligned}\right.$$

En vertu des égalités (160), l'inégalité (154), vraie pour toute modification réelle du système, devient

$$\frac{\partial F}{\partial \alpha}\frac{d\alpha}{dt} + \frac{\partial F}{\partial \beta}\frac{d\beta}{dt} + \dots + \frac{\partial F}{\partial \lambda}\frac{d\lambda}{dt} < 0. \tag{166}$$

Enfin les égalités (155) deviennent, en vertu des égalités (160),

$$\frac{\partial F}{\partial \alpha} = 0, \dots, \frac{\partial F}{\partial \lambda} = 0. \tag{167}$$

Ce seraient les conditions d'équilibre du système si le frottement n'y existait pas.

Comme les relations établies au § 1, les relations établies au présent paragraphe supposent l'existence de la viscosité et du frottement ; mais, pour en faire usage, il n'est point nécessaire de connaître les variations principales ni la forme des fonctions dont dépendent les actions de viscosité et de frottement ; l'emploi de ces relations est donc fort commode ; nous en avons fait grand usage dans notre enseignement de la Faculté des Sciences de Bordeaux.

CHAPITRE III

Les faux équilibres chimiques et le point de réaction.

---

§ 1. *Région des faux équilibres sous pression constante.*

Nous allons, dans ce Chapitre, traiter de systèmes rentrant dans la catégorie étudiée au Chapitre précédent; mais nous en restreindrons la généralité en supposant que les variables qui définissent l'état physique et chimique du système se réduisent à une seule: α.

Supposons le système soumis à une pression uniforme et constante P, mais porté à une température variable T.

Si le frottement relatif à la variable α était égal à 0, la condition d'équilibre du système serait, en conséquence des égalités (155),

$$\frac{\partial}{\partial \alpha} H(P, \alpha, T) = 0. \tag{168}$$

La pression P étant maintenue constante, si l'on porte, sur un système d'axes de coordonnées rectangulaires, la température T en abscisse et la variable α en ordonnée, l'équation (168) représentera une ligne, la *ligne des équilibres véritables* sous la pression constante P.

Supposons, maintenant, que le frottement relatif à la variable α ne soit pas nul. Nous n'aurons aucune peine, dans le cas actuel, à trouver les variations principales du système;

elles se réduisent à la variation $d\alpha$ même. Nous aurons alors, en vertu des égalités (148) et (150),

$$(169) \qquad \frac{\partial H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha} - \varphi(P, \alpha, T, \alpha') - g(P, \alpha, T, \alpha') \frac{\alpha'}{|\alpha'|} = 0.$$

Soit γ (P, α, T) la limite, assurément négative, vers laquelle tend la fonction g (P, α, T, α') lorsque α tend vers 0. Les conditions d'équilibre du système, cas particulier des conditions (98), seront

$$(170) \qquad \gamma(P, \alpha, T) \leqq -\frac{\partial H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha} \leqq -\gamma(P, \alpha, T).$$

Si la pression P est maintenue constante, les deux équations

$$(170^{bis}) \qquad \frac{\partial H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha} + \gamma(P, \alpha, T) = 0,$$

$$(170^{ter}) \qquad \frac{\partial H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha} - \gamma(P, \alpha, T) = 0,$$

représenteront deux lignes.

S'il n'y avait pas de frottement, la stabilité de l'état de faux équilibre sous la pression constante P, à la température T, s'exprimerait par la condition

$$(171) \qquad \frac{\partial^2 H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha^2} > 0.$$

Nous admettrons que cette inégalité soit vérifiée dans tout le champ des valeurs des variables.

De cette inégalité nous déduirons les conséquences suivantes:

1° A une température donnée, sous une pression donnée, il y a un seul état de véritable équilibre, l'équation (168), regardée comme une équation en α, ne pouvant admettre plus d'une racine.

2° Cet état est soumis aux deux lois du déplacement de l'équilibre par variation de température et par variation de pression. Si, par exemple, sous pression constante et à température constante, à partir d'un état de véritable équilibre, un accroissement de la variable α produit une absorption de

chaleur ($R_\alpha > 0$), la ligne des équilibres véritables s'élèvera constamment de gauche à droite; l'inverse aura lieu si un accroissement de la variable α produit un dégagement de chaleur ($R_\alpha < 0$).

3° La fonction $\gamma(P, \alpha, T)$ étant essentiellement négative, la ligne représentée par l'équation (170bis) est en entier au-dessus de la ligne des équilibres véritables.

4° La ligne représentée par l'équation (170ter) est en entier au-dessous de la ligne des équilibres véritables.

5° Tout point de la bande tracée entre ces deux lignes représente un état d'équilibre du système; car, en ce point, les conditions (170) sont vérifiées; nous nommerons cette bande la ***région des faux équilibres;*** la ligne des équilibres véritables est tracée tout entière dans la région des faux équilibres.

6° Dans la région située au-dessous de la ligne représentée par l'équation (170ter), le système n'est pas en équilibre; il se transforme; on peut donc écrire l'égalité (169); en cette région, $\frac{\partial H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha}$ est assurément négatif; il en doit donc être de même de $\left[\varphi(P, \alpha, T, \alpha') + g(P, \alpha, T, \alpha')\frac{\alpha'}{|\alpha'|}\right]$; or cette dernière quantité est de signe contraire à α'; $\alpha' = \frac{d\alpha}{dt}$ doit donc être positif; dans la région considérée, le système se modifie de telle sorte que α croisse.

7° On verrait de même que, dans la région située au-dessus de la ligne représentée par l'équation (170bis), le système se modifie certainement, et cela de telle sorte que α diminue.

§ 2. *Région des faux équilibres sous volume constant.*

Des considérations analogues s'appliquent au cas où l'on définit le système au moyen des variables V, α, T; la ligne des équilibres véritables est définie par l'équation

$$\frac{\partial F(V, \alpha, T)}{\partial \alpha} = 0, \tag{172}$$

où l'on suppose V maintenu constant; cette équation est un cas particulier des équations (167).

Lorsque les variables P, α, T sont remplacées par les variables V, α, T, fonctions $\varphi(P, \alpha, T, \alpha')$, $g(P, \alpha, T, \alpha')$, $\gamma(P, \alpha, T)$ se transforment en $\psi(V, \alpha, T, \alpha')$, $G(V, \alpha, T, \alpha')$, $\Gamma(V, \alpha, T)$. On a, à chaque instant du mouvement du système, en vertu de la première égalité (160) et de l'égalité (169),

$$(173) \quad \frac{\partial F(V, \alpha, T)}{\partial \alpha} - \psi(V, \alpha, T, \alpha') - G(V, \alpha, T, \alpha') \frac{\alpha'}{|\alpha'|} = 0.$$

Les conditions d'équilibre du système sont, en vertu de la première égalité (160) et des conditions (170),

$$(174) \qquad \Gamma(V, \alpha, T) \leqq - \frac{\partial F(V, \alpha, T)}{\partial \alpha} \leqq - \Gamma(V, \alpha, T).$$

L'équation

$$\frac{\partial F(V, \alpha, T)}{\partial \alpha} = 0$$

est la condition d'équilibre véritable; si le volume V du système est maintenu constant, si l'on prend les valeurs de T pour abscisses, les valeurs de α pour ordonnées, cette équation définit une ligne, la *ligne des véritables équilibres*.

Imaginons que, pour toute valeur de V, α, T, on ait l'inégalité

$$(175) \qquad \frac{\partial^2 F(V, \alpha, T)}{\partial \alpha^2} > 0,$$

qui, si le frottement n'existait pas, assurerait la stabilité isothermique de l'équilibre du système, sous volume constant. Nous pourrons énoncer les propositions suivantes :

1° A une température donnée, sous un volume donné, il n'y a qu'un seul état de véritable équilibre du système.

2° Cet état est soumis aux lois du déplacement de l'équilibre par variation de température et par variation de volume.

Si, par exemple, sous volume constant et à température

constante, à partir d'un état de véritable équilibre, un accroissement de la variable α produit une absorption de chaleur ($r_\alpha > 0$) la ligne des équilibres véritable s'élèvera constamment de gauche à droite; l'inverse aura lieu si un accroissement de la variable α produit un dégagement de chaleur ($r_\alpha < 0$).

3° La fonction $\Gamma(V, \alpha, T)$ étant essentiellement négative, la ligne représentée par l'équation

$$\frac{\partial F(V, \alpha, T)}{\partial \alpha} - \Gamma(V, \alpha, T) = 0 \tag{174^{bis}}$$

est tout entière située au-dessous de la ligne des équilibres véritables.

4° La ligne représentée par l'équation

$$\frac{\partial F(V, \alpha, T)}{\partial \alpha} + \Gamma(V, \alpha, T) = 0 \tag{174^{ter}}$$

est tout entière située au-dessus de la ligne des équilibres véritables.

5° En tout point de la bande comprise entre ces deux lignes, les conditions (174) sont remplies; un tel point représente donc toujours un état d'équilibre du système; nous nommerons cette bande la ***région des faux équilibres;*** la ligne des équilibres véritables est tout entière tracée en la région des faux équilibres.

6° Dans la région située au-dessous de la ligne représentée par l'équation (174bis), le système n'est pas en équilibre; il se modifie; on peut donc écrire l'égalité (173); or, en cette région, $\frac{\partial F(V, \alpha, T)}{\partial \alpha}$ est assurément négatif; il en doit donc être de même de la quantité

$$\psi(V, \alpha, T, \alpha') + G(V, \alpha, T, \alpha') \frac{\alpha'}{|\alpha'|};$$

mais cette dernière quantité est toujours de signe contraire à α'; $\alpha' = \frac{d\alpha}{dt}$ est donc positif dans la région considérée;

lorsque le point figuratif est situé dans cette région, le système se modifie assurément de telle sorte que α augmente.

7° On verrait de même que, lorsque le point figuratif se trouve dans la région qui est située au-dessous de la ligne représentée par l'équation (174ter), le système se modifie forcément de telle sorte que α diminue.

§ 3. *Application aux faux équilibres chimiques; hypothèse fondamentale*

Les considérations précédentes jetteront un grand jour sur les faux équilibres chimiques, à condition d'y joindre l'hypothèse suivante, que suggèrent tous les faits d'expérience :

HYPOTHÈSE. — *Lorsque la variation de la variable* α *constitue un changement d'état chimique, les deux fonctions positives*

$$-\gamma(P, \alpha, T),$$
$$-\Gamma(V, \alpha, T)$$

décroissent sans cesse lorsque la température croît; elles ont de très grandes valeurs à basse température et tendent vers 0 *lorsque la température s'élève.*

Cette hypothèse peut s'énoncer de la manière suivante :

Soit sous pression constante, soit sous volume constant, les deux lignes qui limitent la région des faux équilibres sont, à basse température, extrêmement éloignées de la ligne des équilibres véritables; lorsque la température s'élève, elles se rapprochent de cette dernière ligne et tendent asymptotiquement vers elle lorsque la température croît au delà de toute limite.

Ainsi, la région des faux équilibres, très large à basse température, se rétrécit graduellement pour se réduire, aux températures élevées, à une bande extrêmement mince dont tous les points sont extrêmement voisins de la ligne des équilibres véritables. A basse température, on pourra observer

des états d'équilibre extrêmement différents de ceux que fait prévoir la thermodynamique classique, où l'on ne tient pas compte des termes relatifs au frottement ; à température élevée, au contraire, aucun équilibre observable ne s'écartera notablement des équilibres que fait prévoir cette théorie ; *la mécanique chimique donne donc lieu à des lois plus simples aux températures élevees qu'aux basses températures ;* pour découvrir les liens de la mécanique chimique avec la thermodynamique, il fallait constituer la chimie des hautes températures, comme l'a compris le génie de H. Sainte-Claire Deville ; en s'attardant à l'étude des réactions produites à basse température, étude rendue complexe par la présence des termes relatifs au frottement, la thermochimie ne pouvait découvrir les lois dominantes de la mécanique chimique.

On peut remarquer, d'ailleurs, que la dynamique, elle aussi, n'est parvenue à se constituer que du jour où les physiciens, et en particulier Galilée, ont osé faire abstraction du frottement et énoncer des lois dynamiques telles que la loi de l'inertie ; sans doute, la dynamique qu'ils ont ainsi créée est une dynamique trop simplifiée ; mais elle a frayé la voie à la dynamique plus complète où il est tenu compte du frottement.

Considérons un système qui renferme un composé et les éléments provenant de sa décomposition ; le système renferme une masse m du composé ; soit M la masse la plus grande du composé qui soit compatible avec la constitution du système ; posons $\alpha = \frac{m}{M}$; α sera variable d'une manière continue de 0 à 1 ; égal à 0 si la dissociation est totale, à 1 si la combinaison est aussi complète que possible, α croîtra sans cesse lorsque le degré de dissociation du système ira en diminuant.

Traitons, par exemple, d'un système maintenu sous volume constant ; supposons, en premier lieu, que, dans les limites entre lesquelles nous étudierons ce système, le composé soit exothermique ; le coefficient calorifique désigné par r est négatif.

Traçons, tout d'abord (*fig.* 1), la courbe EE′ des équilibres véritables; cette courbe descend constamment de gauche à droite; si l'équilibre véritable était toujours réalisé dans le système, la dissociation serait d'autant plus complète que la température serait plus élevée.

Le deux lignes FF′, *ff′*, limitent la région des faux équilibres; la ligne FF′ descend assurément sans cesse de gauche à droite; quant à la ligne *ff′*, elle monte tout d'abord de gauche à droite; il se peut qu'il en soit toujours ainsi, ou bien qu'elle présente un point plus élevé que tous les autres et s'abaisse ensuite de gauche à droite; ce dernier cas est représenté en la figure 1.

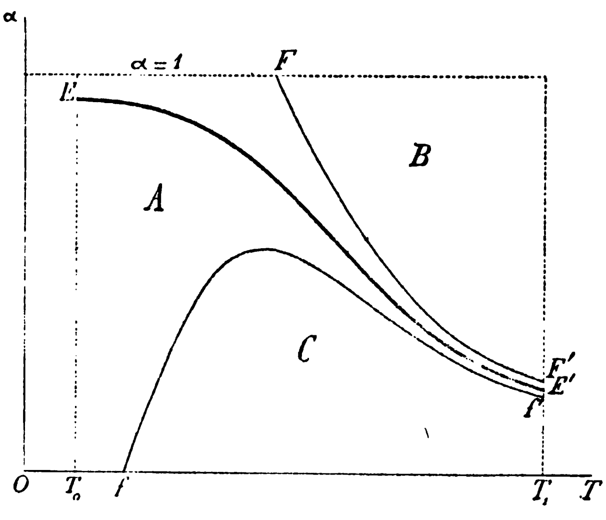


Fig. 1.

Dans la région des faux équilibres A, toutes les positions du point figuratif correspondent à des états d'équilibre du système; lorsque le point figuratif est dans la région B, au-dessus de la courbe FF′, le système est le siège d'une dissociation; lorsque le point figuratif est dans la région C, au-dessous de la ligne *ff′*, le système est le siège d'une combinaison.

Si l'on porte à une certaine température T un système qui,

au début, ne renferme pas trace du composé, il s'y produira une combinaison jusqu'à ce que α atteigne la valeur α_1, ordonnée du point d'abscisse T sur la ligne ff'. Si, au contraire, on porte à la même température T un système qui, au début, ne contient que le composé, il s'y produira une dissociation, jusqu'à ce que α soit réduit à la valeur α_2, ordonnée du point d'abscisse T sur la ligne FF'. On a sûrement $\alpha_2 > \alpha_1$. *Le système, maintenu à une température donnée, ne tend donc pas vers le même état limite, selon qu'il était au début à l'état de mélange ou à l'état de combinaison.* C'est seulement aux températures élevées que les deux limites sont sensiblement égales entre elles.

Supposons maintenant que, sous le volume constant considéré et entre les limites de température entre lesquelles nous l'étudions, le composé soit endothermique; le coefficient calorifique désigné par r_α est positif.

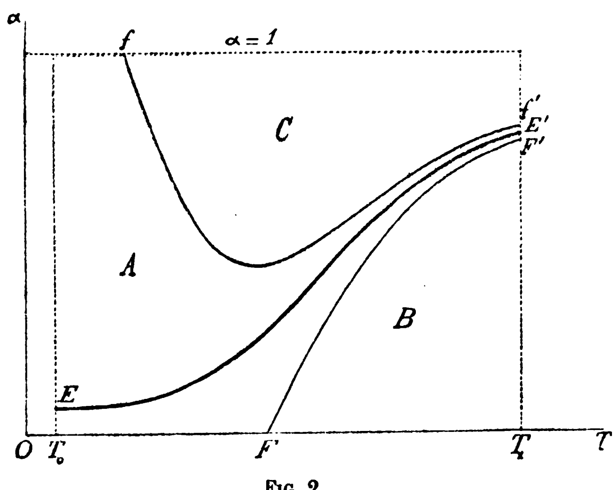


Fig. 2.

Traçons la ligne EE' (*fig.* 2) des équilibres véritables; cette ligne monte de gauche à droite; si l'équilibre véritable était à chaque instant établi, le point figuratif suivrait cette ligne; le système renfermerait une fraction du composé d'autant plus grande que la température serait plus élevée.

Les deux lignes FF', ff', limitent la région A des faux équi-

libres; la ligne FF′ monte sans cesse de gauche à droite; la ligne ff' commence assurément par descendre de gauche à droite; il se peut qu'elle descende sans cesse; il se peut aussi qu'elle présente un point plus bas que tous les autres; c'est ce dernier cas qui est représenté en la figure 2.

Lorsque le point figuratif se trouve en la région A des faux équilibres, le système est en équilibre; lorsqu'il se trouve en la région B, qui est située au-dessous de FF′, le système éprouve une combinaison; lorsqu'il se trouve en la région C, qui est au-dessus de ff', le système éprouve une dissociation.

Le système, maintenu à une température donnée T, ne tend pas vers le même état limite selon qu'il était initialement à l'état de mélange ou à l'état de combinaison; la limite atteinte, il renferme une moindre proportion du corps composé dans le premier cas que dans le second; c'est seulement aux températures élevées que les deux limites sont sensiblement égales entre elles.

L'étude d'un système maintenu sous pression constante donnerait lieu à des observations analogues.

On n'a guère, jusqu'ici, déterminé la forme des lignes FF′, ff'. Dans ses recherches sur la dissociation de l'acide sélénhydrique, qui est un composé endothermique, M. Ditte (¹) a déterminé expérimentalement l'allure générale de la courbe ff', sous volume constant; cette courbe a la forme que représente la figure 2; des expériences inédites de M. Pélabon marquent plus nettement encore cette forme (²).

(¹) Ditte, *Annales de l'École normale supérieure*, 2ᵉ série, t. I, p. 293; 1872.

(²) Les résultats contenus dans les quatre premiers paragraphes du présent Chapitre ont été communiqués à la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux le 20 février 1896. Le 9 mars, MM. Armand Gautier et H. Hélier communiquaient à l'Académie des Sciences (*Comptes rendus*, t. CXXII, p. 566) un travail purement expérimental et indépendant de nos recherches. Dans ce travail ils montraient, entre autres résultats, que l'oxygène et l'hydrogène commençaient à se combiner sous la pression de l'atmosphère, dès la température de 180°; à la température de 300°-310°, la combinaison s'arrête lorsque $\alpha_1 = 0,038$ environ; à ces températures, cependant, l'eau n'offre aucune dissociation appréciable. Ce résultat est, pour une combinaison accompagnée d'un dégagement de chaleur, corrélatif de celui que M. Ditte a établi pour la dissociation d'un composé exothermique.

§ 4. *Le point de réaction.*

Prenons un système à une très basse température où il est à l'état de faux équilibre; élevons graduellement la température de ce système en le maintenant soit sous pression constante, soit sous volume constant.

Tout d'abord le système demeure à l'état de faux équilibre; le point figuratif décrit une parallèle à l'axe OT.

Mais cette parallèle, indéfiniment prolongée, finit par rencontrer l'une des lignes ff', FF' qui limitent la région des faux équilibres; soit ϑ l'abscisse du point de rencontre; si l'on élève la température un peu au-dessus de ϑ, le système cesse d'être en équilibre; il éprouve soit une combinaison, soit une dissociation, selon la région dans laquelle pénètre le point figuratif. Nous pouvons donc énoncer les théorèmes suivants :

Un système, pris avec une composition initiale donnée α, est chauffé sous le volume constant V; *il n'éprouve aucune modification tant que la température est inférieure à une certaine valeur* $\vartheta(\alpha, V)$; *lorsque la température surpasse la valeur* $\vartheta(\alpha, V)$, *il éprouve soit une combinaison, soit une dissociation.*

Un système, pris avec une composition initiale donnée α, est chauffé sous la pression constante P; *il n'éprouve aucune modification tant que la température est inférieure à une certaine valeur* $\Theta(\alpha, P)$; *lorsque la température surpasse la valeur* $\Theta(\alpha, P)$, *il éprouve soit une combinaison, soit une dissociation.*

La température $\vartheta(\alpha, V)$ se nomme le *point de réaction, sous le volume constant* V, du système de composition α; la température $\Theta(\alpha, P)$ se nomme le *point de réaction, sous la pression constante* P, du système de composition α.

Le point de réaction, soit sous pression constante, soit sous volume constant, dépend de la composition initiale α du système; il y a soit sous pression constante, soit sous volume

constant, deux points de réaction principaux : l'un est relatif au cas où la valeur initiale de α est la valeur 0; c'est le *point de combinaison* au sein d'un système qui renferme les éléments propres à former un composé, mais ne contient pas trace de ce composé; l'autre est relatif au cas où la valeur initiale de α est la valeur 1; c'est le *point de décomposition* au sein d'un système qui renferme uniquement le corps composé.

Le mélange d'oxygène et d'hydrogène nous fournit un exemple très net de point de combinaison; chauffé soit sous pression constante, soit sous volume constant, ces deux gaz demeurent mélangés, à l'état de faux équilibre, jusqu'à la température du rouge naissant; c'est seulement à cette température qu'ils entrent en combinaison (1).

L'acide hyperruthénique liquide, étudié par Debray et M. Joly (2), nous donne un exemple remarquable de point de décomposition sous pression constante. On peut le chauffer même rapidement, sous la pression atmosphérique, dans un bain de paraffine, jusqu'à + 106° C.; mais à peine le thermomètre atteint-il + 107° C. qu'une brusque décomposition en bioxyde de ruthénium et oxygène se produit.

Les points de réaction peuvent s'échelonner dans toute l'échelle des températures; certains d'entre eux sont situés à des températures extrêmement élevées, en sorte que les systèmes qui les présentent s'offrent toujours à nous à l'état de faux équilibre; de ce nombre est le système formé par un mélange d'hydrogène et d'azote.

Le gaz ammoniac se formerait avec un fort dégagement de chaleur à partir de l'hydrogène et de l'azote; si donc un mélange de ces trois gaz, chauffé soit sous le volume constant,

(1) On le croyait du moins au moment (20 février 1896) où nous communiquions ces recherches à la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux. Quelques jours plus tard (9 mars 1896) MM. Armand Gautier et H. Hélier annonçaient à l'Académie des Sciences que l'oxygène et l'hydrogène, pris à l'état de pureté, se combinaient déjà en proportion appréciable dès 180°. Vers 200°, la combinaison devient mesurable. (*Comptes rendus*, t. CXXII, p. 566).

(2) H. Debray et Joly, *Comptes rendus*, t. CVI, p. 328; 1888.

soit sous pression constante, était à l'état d'équilibre véritable, la combinaison y serait sensiblement complète à basse température ; c'est seulement à température élevée que le gaz ammoniac présenterait une dissociation notable ; en fait, un mélange d'hydrogène et d'azote, contenant ou non du gaz ammoniac, peut être maintenu à l'état de faux équilibre presque à toutes les températures que produisent nos foyers ; ce n'est qu'aux températures très élevées engendrées par des étincelles électriques très chaudes que la combinaison commence à se produire, ainsi que l'a montré Morren (1).

Au contraire, beaucoup de réactions, fort vives à la température ordinaire, cessent de se produire à une température plus basse, inférieure à leur point de réaction. M. Pictet (2) a signalé un grand nombre d'exemples très remarquables de points de réaction placés très bas sur l'échelle thermométrique :

A — 125° C., on peut comprimer fortement un mélange d'acide sulfurique congelé et de soude caustique sans qu'aucune réaction se produise ; tant que la température est inférieure à — 80° C. la combinaison n'a pas lieu ; elle se produit brusquement à cette température de — 80° C. en dégageant une quantité de chaleur telle que l'éprouvette renfermant le mélange est brisée.

Le point de combinaison de l'acide sulfurique et de la potasse est — 90° C. ; celui de l'acide sulfurique et de l'ammoniaque concentrée est situé entre — 65° C. et — 60° C. A — 120° C., l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique laissent sa couleur bleue au tournesol ; la liqueur passe brusquement au rouge à — 110° C. avec l'acide chlorhydrique, à — 105° C. avec l'acide sulfurique.

Le point de réaction varie évidemment avec la composition du système étudié ; ainsi la température d'inflammation d'un

(1) Morren, *Comptes rendus*, t. XLVIII, p. 342 ; 1859.
(2) R. Pictet, *Comptes rendus*, t. CXV, p. 814 ; 1892.

mélange de formène (grisou), d'oxygène et d'azote, ce dernier jouant le rôle de gaz inerte, varie avec la proportion d'air et de formène que le système renferme; la variation est assez sensible pour que M. H. Le Chatelier [1], qui a fait de cette variation une étude expérimentale suivie, en ait tiré un mode de dosage du grisou dans l'air.

Nous terminerons ces généralités sur le point de réaction en observant que la lumière paraît, pour certains corps, abaisser d'une manière très notable la valeur absolue des fonctions $\gamma(P, \alpha, T)$, $\Gamma(V, \alpha, T)$; il en résulte qu'un système qui demeure à l'état de faux équilibre à une certaine température T lorsqu'on le maintient dans l'obscurité, cesse d'être en équilibre si l'on vient à l'éclairer; le mélange d'hydrogène et de chlore, à la température ordinaire, en est un exemple classique. Nous n'insisterons pas sur cette remarque, qui nous entraînerait dans le domaine, encore fort mal connu, de la photochimie, domaine à l'étude duquel elle apporterait sans doute une précieuse contribution.

§ 5. *Des équilibres chimiques dans les espaces inégalement chauffés.*

Les principes précédents vont nous permettre de discuter certains problèmes d'équilibre chimique dans des espaces dont les divers points sont portés à des températures différentes; nous raisonnerons sur des réactions accomplies sous pression constante; des considérations analogues s'appliqueraient aux réactions produites sous volume constant.

Nous prendrons, tout d'abord, un composé endothermique gazeux C formé par l'union d'un composant absolument fixe A et d'un autre composant gazeux B; la chimie nous offre des exemples de semblables composés; tels sont: les vapeurs

[1] H. Le Chatelier, *Note sur le dosage du grisou par les limites d'inflammabilité* (*Annales des Mines*, 8e série, t. XIX, p. 388; 1891).

d'acide hyperruthénique, formées aux dépens du bioxyde de ruthénium solide et non volatil, et de l'oxygène; le trichlorure de silicium (Si^2Cl^6), formé aux dépens du silicium et du tétrachlorure ($SiCl^4$). Le caractère endothermique de ces composés n'a pas, il est vrai, été directement démontré, mais il se conclut indirectement de l'ensemble des actions exercées par la chaleur sur ces corps.

Imaginons que les gaz B et C remplissent d'un mélange homogène un espace soumis à une pression uniforme P et dont les diverses parties sont portées à des températures comprises entre T_0 et T_1 ($T_0 < T_1$); supposons, en outre, qu'un excès du composant fixe A se trouve, au début, dans la région de l'espace portée à la température T_1; cherchons quel est l'état d'équilibre qui s'établira dans l'espace considéré, au bout d'un temps suffisant.

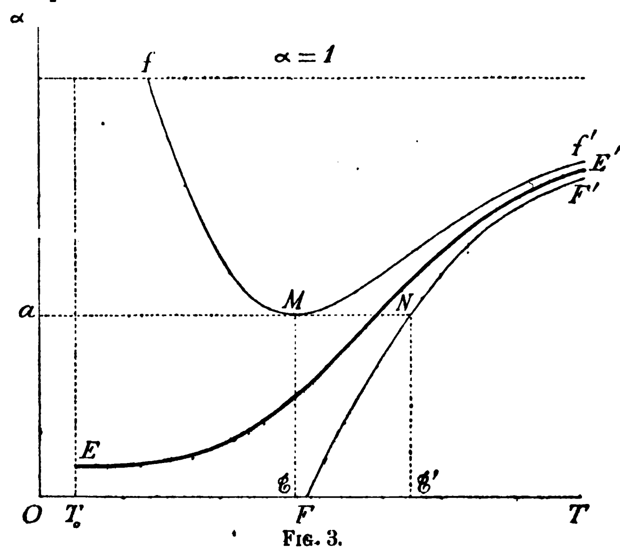


Fig. 3.

Traçons (*fig.* 3) la courbe des équilibres véritables EE′ et les lignes FF′, *ff′*; supposons que cette dernière ait la même forme qu'en la figure 2, forme expérimentalement déterminée, dans le cas de l'acide sélénhydrique, par les recherches de M. Ditte et de M. Pélabon.

Soit M le point le plus bas de la ligne ff'; soient $T = \mathfrak{T}$ et $\alpha = a$ les coordonnées de ce point; par le point M, menons une parallèle à la droite OT; cette parallèle touche en M la ligne ff' et rencontre en N la ligne FF′; soient $T = \mathfrak{T}'$ et $\alpha = a$ les coordonnées du point N.

Nous distinguerons trois cas :

1[er] Cas. — *La température supérieure* T_1 *de l'espace considéré est inférieure à la température* $\mathfrak{T}'$;

2[e] Cas. — *La température* T_1 *est supérieure à* $\mathfrak{T}'$; *la température* T_0 *est inférieure à* $\mathfrak{T}$;

3[e] Cas. — *La température* T_1 *est supérieure à* $\mathfrak{T}'$; *la température* T_0 *est supérieure à* $\mathfrak{T}$.

1[er] Cas. — *La température supérieure* T_1 *de l'espace considéré est inférieure à la température* $\mathfrak{T}'$.

Ce cas demande à être subdivisé :

Soit α_0 la valeur initiale de α; sur l'axe $O\alpha$, prenons un point d'ordonnée α_0 et par ce point menons une parallèle à l'axe OT; cette droite, prolongée, rencontre les lignes FF′, ff'; soit m le premier point de rencontre; il se trouve sur la ligne FF′ si α_0 est inférieur à a et sur la ligne ff' si α_0 est supérieur à a. Soit t l'abscisse du point m.

A) — Supposons T_1 inférieur à t. Les points figuratifs qui correspondent aux diverses régions de l'espace considéré, pris dans son état initial, sont tous dans la région des faux équilibres; le système demeure en équilibre dans son état initial.

B) — Supposons T_1 supérieur à t et α_0 inférieur à a (*fig.* 4). Parmi les points qui figurent l'état initial des diverses parties du système, ceux qui sont relatifs aux températures comprises entre t et T_1 se trouvent dans la région où la combinaison peut se produire, et comme, aux points dont la température est T_1, se trouve un excès du composant A à l'état solide, une combinaison se produira en ces points; α augmentera. Il en sera ainsi jusqu'à ce que α atteigne la valeur α_1, ordonnée du point m_1 qui a pour abscisse T_1 sur la ligne FF′. Lorsque α

aura atteint cette valeur, l'équilibre sera établi en tous les points du système; aucune dissociation ne s'y sera produite;

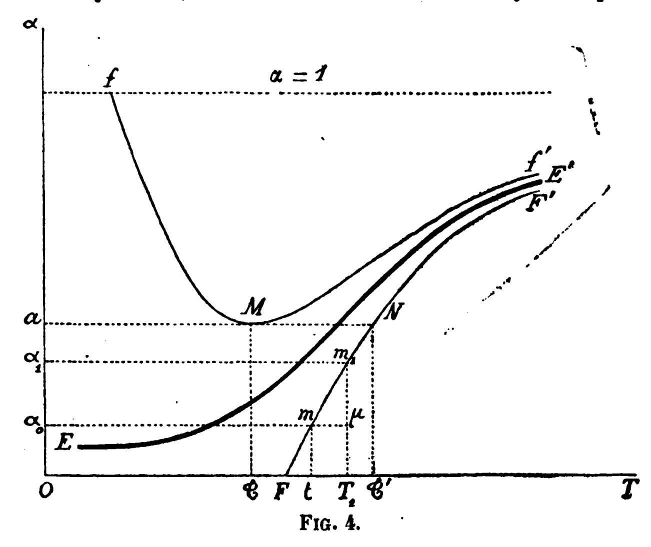


Fig. 4.

on ne trouvera aucun dépôt du corps fixe A en dehors des points où l'on en avait placé au début.

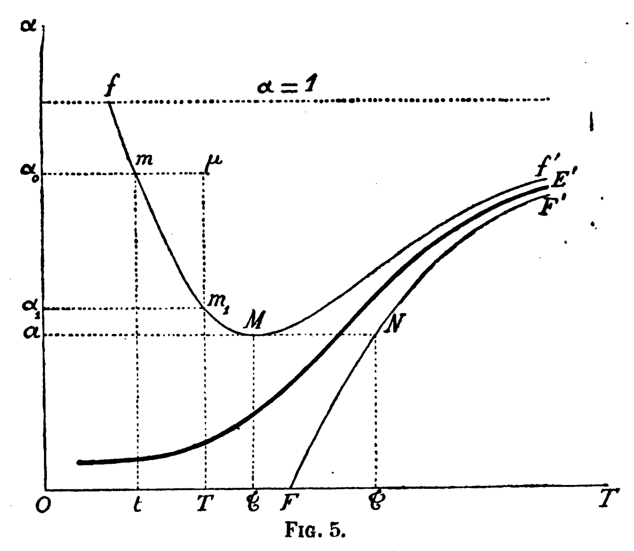


Fig. 5.

C) — Supposons α_0 supérieur à a et T_1 compris entre t et $\mathfrak{T}$ (*fig.* 5). Les points figuratifs qui représentent l'état initial des

portions du système portées aux températures comprises entre t et T_1 sont dans la région de dissociation; en ces points, il se produit une décomposition du corps C; la valeur du rapport α diminue; il en est ainsi jusqu'au moment où cette valeur devient égale à l'ordonnée α_1 du point m_1 qui, sur la courbe ff', a pour abscisse T_1. Lorsque α a la valeur α_1, le système est en équilibre; les parois portées aux températures comprises entre t et T_1 sont recouvertes d'un dépôt du corps A provenant de la dissociation du corps C.

Dans chacun des trois cas que nous avons examinés, la valeur finale α_1 de α est indépendante de la température T_0 et des températures comprises entre T_0 et T_1; elle ne dépend que de la température T_1; on peut donc énoncer la proposition suivante :

La composition finale du mélange gazeux est la même que si le tube avait été porté tout entier à la température de son point le plus chaud.

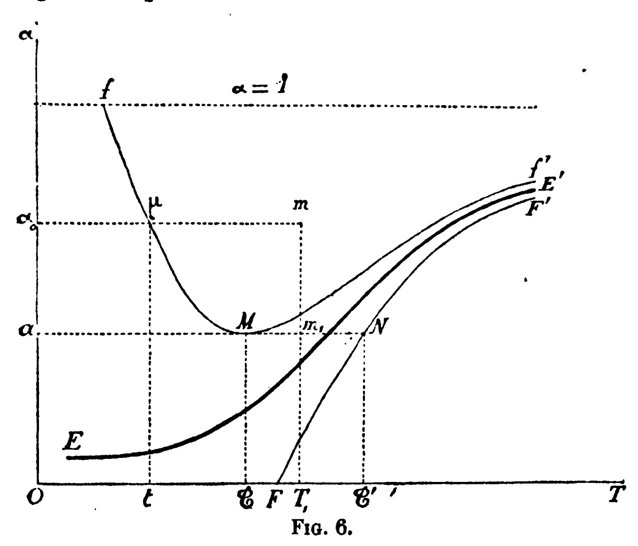


Fig. 6.

D) — Supposons que α_0 surpasse a, que T_1 soit compris entre $\mathfrak{T}$ et $\mathfrak{T}'$, que T_0 soit inférieur à $\mathfrak{T}$ (*fig.* 6).

Les points figuratifs qui correspondent aux portions du système dont les températures sont comprises entre t et T_1, sont

dans la région de dissociation; une partie du composé C se résout en ses éléments; α diminue; il en est ainsi tant que α est supérieur à a; l'équilibre est établi au moment où α atteint la valeur a. Les parois du récipient qui renferme le système sont recouvertes d'un enduit du corps fixe A dans la partie qui était portée aux températures comprises entre t et T_1.

L'état final du mélange gazeux est indépendant des températures T_0, T_1; *il est le même que si le tube tout entier avait été porté à la température* $\mathfrak{T}$.

E) — Supposons que α_0 surpasse a; que T_0 et T_1 soient compris entre $\mathfrak{T}$ et $\mathfrak{T}'$.

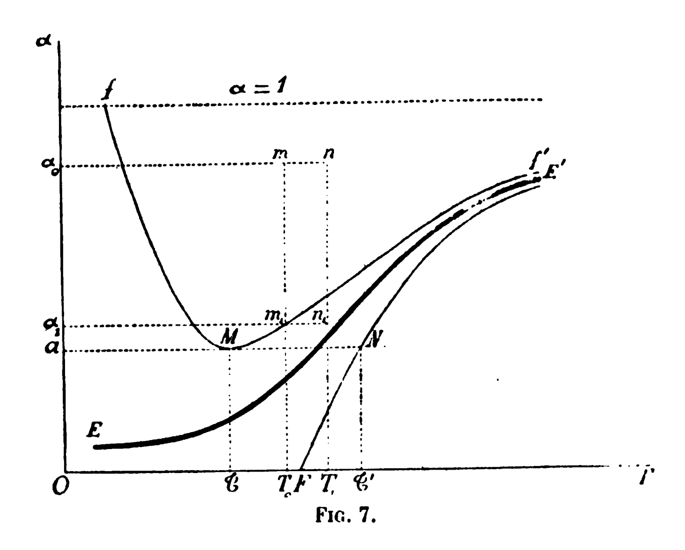


Fig. 7.

Il se peut que l'espace tout entier soit compris dans la région des faux équilibres; dans ce cas, aucune modification ne se produira dans le système. Il se peut aussi que la partie froide de l'espace qui renferme le système, ou même cet espace tout entier, se trouve dans la région de dissociation (*fig.* 7); dans ce cas, α commence par diminuer, jusqu'au moment où ce rapport prend la valeur α_1, ordonnée du point qui a pour abscisse T_0 sur la courbe ff'.

La composition finale du mélange, indépendante de la

température T_1 *du point le plus chaud, est la même que si le tube tout entier avait été porté à la température* T_0 *du point le plus froid.*

2[e] Cas. — *La température* T_1 *est supérieure à* $\mathfrak{T}'$; *la température* T_0 *est inférieure à* $\mathfrak{T}$.

La valeur finale α_1 de α ne peut être supérieure à α, car une partie du système se trouverait certainement dans la région de dissociation et α baisserait jusqu'à la valeur a. Supposons que α soit, à un instant donné, inférieur à a; la partie chaude du système est alors dans la région de combinaison; par hypothèse, on a placé un excès du corps A en cette partie chaude; une combinaison s'y produit, qui élève le rapport α jusqu'à la valeur a.

Supposons enfin que α ait la valeur a, mais qu'il reste un excès du corps A dans la partie chaude; il se produira dans cette partie une combinaison continuelle tendant à élever α d'une petite quantité au-dessus de la valeur a, tandis qu'une dissociation continuelle se produira dans la partie du système qui est portée à la température $\mathfrak{T}$.

L'équilibre s'établira lorsque le corps fixe A aura été en entier transporté, par une *volatilisation apparente,* de la partie chaude de l'espace occupé par le système à la partie où la température est T; le mélange gazeux aura alors la composition a.

La composition finale du mélange gazeux, indépendante des deux températures extrêmes, sera celle qui correspond au point le plus bas de la courbe ff'.

3[e] Cas. — *La température* T_1 *est supérieure à* $\mathfrak{T}'$; *la température* T_0 *est supérieure à* $\mathfrak{T}$.

Soit a_1 l'ordonnée du point m de la courbe ff' qui a pour abscisse T_0 (*fig.* 8); prolongeons la ligne $\alpha = a_1$ jusqu'à sa rencontre en n avec la courbe FF'; soit t l'abscisse du point n.

Nous scinderons ce troisième cas en divers sous-cas:

A) — T_1 est inférieur à t; α_0 est inférieur à a_1.

Il se peut que le système tout entier soit dans la région des

faux équilibres; il ne subira alors aucune modification. Il se peut que la partie chaude du système se trouve dans la région de combinaison; dans ce cas, α augmentera jusqu'à la valeur α_1, ordonnée du point qui a pour abscisse T_1 sur la ligne FF'.

Dans ce cas, la composition finale du mélange gazeux sera indépendante de la température T_0 *de la région froide; elle sera la même que si le système tout entier avait été porté à la température* T_1 *de la région chaude.*

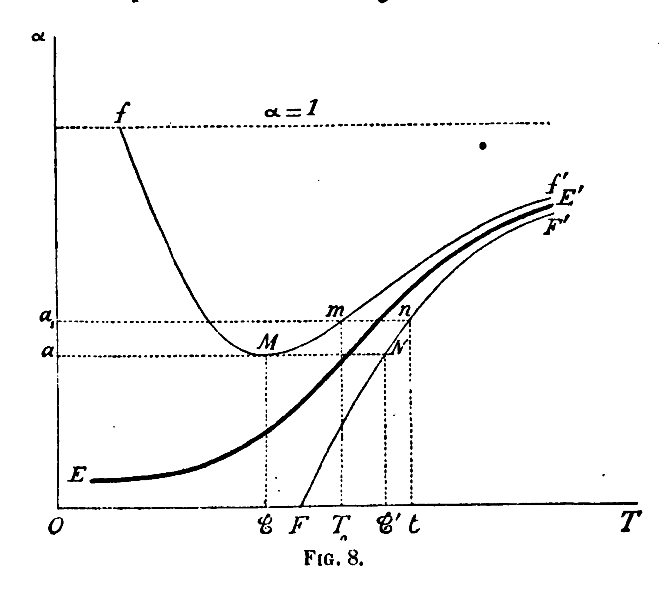


Fig. 8.

B) — T_1 est inférieur à t; α_0 est supérieur à a_1.

Au début, une partie du système est dans la région de dissociation; α diminue jusqu'à la valeur a_1; l'équilibre est alors établi.

C) — T_1 est supérieur à t.

Tant que α est supérieur à a_1, la partie froide du système est dans la région de dissociation et α diminue; si α est inférieur ou égal à a_1, la partie chaude du système est dans la région de combinaison; α augmente, à moins que l'excès du corps fixe A qui se trouvait dans cette partie n'ait disparu. Au moment de l'équilibre, le mélange gazeux aura la composition a_1; le

corps fixe A en excès aura été transporté, par *volatilisation apparente*, de la partie chaude du tube à la partie froide.

Dans ces deux derniers cas, la composition finale du mélange gazeux sera indépendante de la température de la région chaude du système; elle ne dépendra que de la valeur la plus basse de la température.

Les phénomènes prévus dans cette discussion se sont trouvés réalisés dans diverses réactions chimiques; ils ont parfois donné lieu à des interprétations inexactes.

MM. Troost et Hautefeuille (¹) ont découvert les premiers certains faits remarquables de volatilisation apparente qui, tous, rentrent dans notre second cas.

Si, sur du silicium porté à 1200° dans un four à réverbère, et parfaitement fixe à cette température, on fait passer un courant très lent de tétrachlorure de silicium $SiCl^4$, on constate qu'au bout d'un certain temps, le silicium a été transporté par volatilisation apparente dans la région moyennement chaude du tube, dont la température est comprise entre 500° et 800°. En réalité, par l'action du tétrachlorure de silicium sur le silicium, il s'est formé un trichlorure de silicium Si^2Cl^6, gazeux à ces températures, qu'un refroidissement brusque permet de recueillir, ainsi que nous l'expliquerons plus loin. A la température ordinaire, ce trichlorure de silicium ne se décompose pas; il demeure à l'état de faux équilibre; à 350°, il commence à se décomposer avec une extrême lenteur; la décomposition, beaucoup plus rapide à 440°, s'arrête en vase clos lorsqu'un dixième du trichlorure a été dissocié; $\alpha = 0,9$ est, à cette température, et sous la pression qui règne dans l'appareil, l'ordonnée de la courbe ff'; l'ordonnée de cette même courbe est très petite entre 700° et 800°.

Le fluorure de silicium $SiFl^4$, passant sur du silicium, le transporte également, par volatilisation apparente, dans les parties du tube portées au rouge vif; un refroidissement

(¹) Troost et Hautefeuille, *Comptes rendus*, t. LXXIII, pp. 443 et 563; 1871.

brusque permet de recueillir le sous-fluorure auquel est dû ce transport.

Le chlore, passant sur du platine porté à 1400°, le transporte par volatilisation apparente dans une région moins chaude du tube; il s'est formé un protochlorure de platine qu'un refroidissement brusque permet de recueillir.

MM. Debray et Joly [1] ont trouvé de même que l'oxygène, passant lentement sur du bioxyde de ruthénium porté au rouge, le transportait par volatilisation apparente dans les parties médiocrement chaudes du tube; si l'on fait passer rapidement le courant d'oxygène, on peut recueillir l'acide hyperruthénique qui a servi d'intermédiaire à ce transport; cet acide demeure à l'état de faux équilibre à la température ordinaire.

Les lois précédentes s'étendent immédiatement aux réactions produites sous *volume constant.*

L'acide sélénhydrique se forme avec absorption de chaleur à partir du sélénium et de l'hydrogène; M. Ditte [2] a étudié les diverses particularités de la formation et de la dissociation de ce corps; M. H. Pélabon a repris cette étude en détail; il a tracé la courbe des équilibres véritables EE', et la courbe ff'.

Le point le plus bas de cette dernière courbe correspond à une température de 270° C. environ; elle correspond à une proportion d'acide sélénhydrique telle que le rapport ρ de la pression partielle de cet acide dans le mélange gazeux à la pression totale du mélange gazeux soit égal à 0,16 environ.

M. Pélabon [3] s'est proposé de soumettre les théorèmes précédents à une vérification systématique; une complication se présente: à la température de 170°, le sélénium est très notablement volatil; au transport par volatilisation apparente peut se joindre un transport par *volatilisation réelle* qui masque en partie le premier phénomène, mais la volatilité du

(1) H. Debray et Joly, *Comptes rendus*, t. CVI, p. 328; 1888.
(2) Ditte, *Annales de l'École normale supérieure*, 2e série, t. I, p. 293; 1872.
(3) H. Pélabon, *Comptes rendus*, t. CXVIII, p. 142; 1894.

sélénium ne trouble point les lois précédentes en ce qui concerne la composition du mélange gazeux; l'expérience les vérifie très exactement.

1° Prenons un tube qui contient tout d'abord du sélénium et de l'hydrogène; portons l'une des extrémités de ce tube à 250°, tandis que l'autre extrémité est maintenue à la température ordinaire. Les conditions sont celles du *1er cas, B.* La composition du mélange gazeux doit être la même que si le tube tout entier était porté à la température du point le plus chaud. M. Pélabon a trouvé, en effet, que cette composition correspondait à $\rho = 0,057$ tandis qu'un tube chauffé en entier à 250° lui a donné $\rho = 0,059$.

2° Prenons un tube dont les deux extrémités, inégalement chaudes, ont des températures très supérieures à 270°; ce tube ne contient au début que du sélénium et de l'hydrogène; les conditions sont celles du *3e cas, C;* la composition finale du mélange gazeux, indépendante de la température de l'extrémité chaude, doit être la même que si le tube tout entier était porté à la température de l'extrémité froide.

Supposons, par exemple, que l'extrémité froide soit à 530° et l'extrémité chaude à 680°; on trouve que la composition finale du mélange gazeux correspond à $\rho = 0,3608$. Pour un tube chauffé entièrement à 530°, on trouve sensiblement le même nombre : $\rho = 0,3597$; tandis que le tube chauffé entièrement à 680° donne $\rho = 0,3920$, nombre très supérieur au précédent.

3° Prenons enfin un tube dont une extrémité est maintenue à la température ordinaire tandis que l'autre extrémité est portée à des températures variant entre 500° et 700°.

Nous nous trouverons dans les conditions du *2e cas;* la composition finale du mélange gazeux, indépendante de la température du point le plus chaud, doit être celle qui correspond au point le plus bas de la courbe ff'; c'est ce que l'expérience vérifie.

Des considérations semblables de tout point à celles que

nous avons exposées au sujet d'un composé endothermique gazeux dont un composant est fixe peuvent être développées au sujet d'un composé exothermique fixe dont les composants sont gazeux; il suffit d'intervertir, dans ce qui précède, les mots combinaison et dissociation.

Ces considérations peuvent s'étendre également à certains phénomènes de double décomposition étudiés par H. Sainte-Claire Deville (1).

L'hydrogène passant au rouge sur de l'oxyde de zinc, parfaitement fixe à cette température, peut le transformer avec absorption de chaleur en vapeur d'eau et vapeur de zinc; inversement, ce dernier mélange peut redonner de l'hydrogène et de l'oxyde de zinc; selon les conditions de température et de pression, et selon la composition du mélange gazeux, on observera la première ou la seconde réaction; un courant très lent d'hydrogène passant sur de l'oxyde de zinc amorphe contenu dans un tube qu'un four à réverbère porte au rouge vif, transporte cet oxyde, par volatilisation apparente, et le dépose à l'état cristallisé, dans les régions moins chaudes du tube.

Par un phénomène de *minéralisation* analogue (2), l'hydrogène, passant sur du sulfure de zinc amorphe, le déplace et le transforme en cristaux hexagonaux (Wurtzite).

Enfin, des phénomènes purement physiques, tels que la vaporisation d'un solide ou d'un liquide, donnent lieu à des observations analogues.

Aux températures où l'on observe d'ordinaire la vaporisation des liquides tels que l'eau, l'alcool, on peut considérer le frottement relatif à cette transformation comme ayant une valeur absolue négligeable; dès lors, quelles que soient les températures des divers points d'une enceinte qui contient un

---

(1) H. Sainte-Claire Deville, *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. XLIII, p. 477; 1855.

(2) H. Sainte-Claire Deville et L. Troost, *Annales de chimie et de physique*, 4e série, t. V, p. 118; 1865.

liquide et sa vapeur, les conditions sont celles du *3e cas, C;* la tension finale de la vapeur dans l'enceinte sera la même que si l'enceinte tout entière était portée à la température du point le plus froid; c'est dans la région froide que le liquide sera entièrement condensé; cette proposition constitue l'une des formes du *principe de Watt.*

La condensation de la vapeur de phosphore à l'état de phosphore blanc se conforme à cette loi; il n'en est point de même de la condensation de la vapeur de phosphore à l'état de phosphore rouge; ici, le frottement a une valeur très notable et permet d'observer des états de faux équilibre; à la température ordinaire, la vapeur de phosphore ayant la tension de vapeur saturée du phosphore blanc, qui surpasse de beaucoup la tension de vapeur saturée du phosphore rouge, demeure cependant à l'état de faux équilibre, *du moins dans l'obscurité;* comme il arrive en bien des cas, la lumière atténue le frottement et provoque la condensation de la vapeur à l'état de phosphore rouge; elle provoque, en outre, la transformation directe du phosphore blanc en phosphore rouge; mais cette transformation ne nous occupe pas pour le moment.

Ces phénomènes nous font prévoir la possibilité de réaliser une enceinte, remplie de vapeur de phosphore à une haute tension et inégalement chauffée, dans laquelle le phosphore se condenserait à l'état de phosphore rouge ailleurs que sur les parois les plus froides de l'enceinte; c'est l'expérience qu'ont réalisée MM. Troost et Hautefeuille [1]; elle est d'autant plus convaincante que la condensation du phosphore blanc, phénomène pour lequel le frottement est négligeable, se produit en même temps sur les parois les plus froides de l'enceinte.

Voici cette expérience :

Du phosphore blanc est chauffé à 500° environ dans la partie centrale d'un tube de verre dont les deux extrémités

---

[1] L. Troost et P. Hautefeuille, *Étude sur les transformations isomériques et allotropiques* (*Annales de l'École normale supérieure,* 2e série, t. II, p. 253; 1873).

sont maintenues l'une à 350° C. (vapeur de mercure bouillant) et l'autre à 324° C. (vapeur de bromure de mercure). Au bout d'une heure trente minutes, la portion du tube portée à 350° présentait un enduit rouge orangé uniforme et translucide, tandis que l'autre extrémité, maintenue à 324°, n'en présentait pas la moindre trace; on n'y voyait que quelques gouttes de phosphore blanc liquide.

Dans une autre série d'expériences, MM. Troost et Hautefeuille ont porté l'une des extrémités à 440° C. (vapeur de soufre bouillant sous la pression atmosphérique) et l'autre extrémité à 420° (vapeur de soufre bouillant sous la pression de $0^m,470$ de mercure); au bout de quinze à vingt minutes, ils ont constaté l'existence d'un bel enduit rouge dans l'extrémité portée à 440°, et tout au plus d'une couche jaune extrêmement ténue dans l'extrémité portée à 420°.

La transformation des vapeurs d'acide cyanique en cyamélide solide donne lieu à des observations analogues, dues également à MM. Troost et Hautefeuille; tandis que cette vapeur se transforme en cyamélide au bout de quelques heures à 250° C. et en quelques minutes à 350° C., elle résiste pendant plusieurs jours à la température ordinaire.

Si, dans un espace dont une partie est portée à la température de 350°, tandis que le reste est maintenu à 100°, on fait arriver des vapeurs d'acide cyanique, ces vapeurs se condensent à l'état de cyamélide sur les parois chauffées à 350° et la tension des vapeurs d'acide cyanique prend la valeur de 1200^{mm} qui est celle de la tension de vapeur saturée de cyamélide à 350°. L'équilibre qui s'établit est le même que si l'enceinte tout entière était portée à la température de son point le plus chaud.

Nous venons d'étudier, dans un certain nombre de cas, l'état stationnaire qui s'établit, au bout d'un certain temps, dans une enceinte dont les diverses parties sont inégalement chaudes; nous avons supposé que cet état stationnaire était un état d'équilibre; il n'en est pas toujours ainsi; l'enceinte

considérée peut être le siège d'un cycle de transformations qui se répète indéfiniment.

Un exemple très simple de ce dernier cas nous est fourni par un récipient dont la partie chaude renferme un liquide volatil, de l'eau par exemple, et dont la partie froide est un tube, vertical ou incliné, qui surmonte la chaudière; le liquide, condensé dans le réfrigérant, retombe indéfiniment dans la chaudière pour y être volatilisé de nouveau. Dans ce cas, pour discuter l'état stationnaire qui s'établit dans le système, il ne suffit plus de considérer le frottement; il faut tenir compte de la viscosité, comme nous l'allons faire au Chapitre suivant.

CHAPITRE IV

Vitesse des réactions.

§ 1. *Vitesse des réactions; influence de la température sur la viscosité.*

Nous avons vu, au Chapitre précédent, § 1, que, dans la *région de combinaison,* située au-dessous de la ligne

$$(170^{ter}) \qquad \frac{\partial H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha} - \gamma(P, \alpha, T) = 0,$$

on a forcément

$$\alpha' = \frac{d\alpha}{dt} > 0;$$

que, dans la *région de dissociation,* située au-dessous de la ligne

$$(170^{bis}) \qquad \frac{\partial H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha} + \gamma(P, \alpha, T) = 0,$$

on a forcément

$$\alpha' = \frac{d\alpha}{dt} < 0.$$

Enfin, que dans la *région des faux équilibres,* caractérisée par les conditions

$$(170) \qquad \gamma(P, \alpha, T) \leqq -\frac{\partial H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha} \leqq -\gamma(P, \alpha, T),$$

on a forcément

$$\alpha' = \frac{d\alpha}{dt} = 0.$$

Prenons le système dans des conditions telles que $\frac{d\alpha}{dt}$ diffère de 0; nous pouvons écrire l'égalité

$$(169)\qquad \frac{\partial H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha} - \varphi(P, \alpha, T, \alpha') - g(P, \alpha, T, \alpha') \frac{\alpha'}{|\alpha'|} = 0.$$

Si l'on se trouve dans la *région de combinaison,* où α' est positif, on pourra remplacer l'égalité précédente par l'égalité

$$(176)\qquad \frac{\partial H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha} - \varphi(P, \alpha, T, \alpha') - g(P, \alpha, T, \alpha') = 0.$$

Si l'on se trouve dans la *région de dissociation,* où α' est négatif, on pourra remplacer l'égalité (169) par l'égalité suivante :

$$(176^{bis})\qquad \frac{\partial H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha} - \varphi(P, \alpha, T, \alpha') + g(P, \alpha, T, \alpha') = 0.$$

Lorsqu'on voudra déterminer la vitesse de transformation du système, on commencera par examiner si les conditions initiales du système placent le point figuratif dans la région de combinaison ou dans la région de dissociation, et l'on fera alors usage soit de l'égalité (176), soit de l'égalité (176bis).

Pour pousser plus loin l'étude de ces égalités, nous ferons certaines hypothèses :

1° Nous savons que la fonction $g(P, \alpha, T, \alpha')$ tend vers une limite finie et négative $\gamma(P, \alpha, T)$ lorsque α' tend vers 0; nous admettrons que la fonction $g(P, \alpha, T, \alpha')$ ne dépend pas de α', cas auquel on a sans cesse

$$(177)\qquad g(P, \alpha, T, \alpha') = \gamma(P, \alpha, T).$$

2° Nous savons que la fonction $\varphi(P, \alpha, T, \alpha')$ s'annule avec α' et est toujours de signe contraire à α'; nous admettrons que l'on a

$$(178)\qquad \varphi(P, \alpha, T, \alpha') = \Phi(P, \alpha, T)\,\alpha',$$

$\Phi(P, \alpha, T)$ étant une fonction essentiellement négative.

Ces hypothèses sont les plus simples que nous puissions

faire sur les fonctions $g(P, \alpha, T, \alpha')$, $\varphi(P, \alpha, T, \alpha')$; elles sont assurément vérifiées tant que la valeur absolue de la vitesse de modification $\frac{d\alpha}{dt} = \alpha'$ est petite; le sont-elles encore lorsque cette valeur absolue devient notable? Les progrès ultérieurs de la physique expérimentale pourront seuls nous renseigner à cet égard.

Moyennant les hypothèses (177) et (178), l'égalité (176), vérifiée en tout point de la *région de combinaison,* devient

$$(179) \qquad \frac{d\alpha}{dt} = \frac{\frac{\partial}{\partial\alpha} H(P, \alpha, T) - \gamma(P, \alpha, T)}{\Phi(P, \alpha, T)},$$

tandis que l'égalité (176bis), vérifiée en tout point de la *région de dissociation,* devient

$$(179^{bis}) \qquad \frac{d\alpha}{dt} = \frac{\frac{\partial}{\partial\alpha} H(P, \alpha, T) + \gamma(P, \alpha, T)}{\Phi(P, \alpha, T)}.$$

L'égalité (179) nous montre que $\frac{d\alpha}{dt}$, positif dans la *région de combinaison,* tend vers 0 lorsque le point figuratif tend vers la ligne définie par l'équation

$$(170^{ter}) \qquad \frac{\partial H(P, \alpha, T)}{\partial\alpha} + \gamma(P, \alpha, T) = 0;$$

qui sépare cette région de la *région des faux équilibres;* l'égalité (179bis) nous montre que $\frac{d\alpha}{dt}$, négatif dans la *région de dissociation,* tend vers 0 lorsque le point figuratif tend vers la ligne définie par l'équation

$$(170^{bis}) \qquad \frac{\partial H(P, \alpha, T)}{\partial\alpha} + \gamma(P, \alpha, T) = 0,$$

qui sépare cette région de la *région des faux équilibres.*

On ne saurait trop insister sur les différences essentielles qui séparent la théorie précédente de la théorie du mouvement des systèmes, telle que l'enseigne la Dynamique.

Lorsque l'on considère un système dépendant d'une variable α et dont la force vive varie avec α, l'équation du mouvement du système a pour objet *immédiat* de déterminer $\frac{d^2\alpha}{dt^2}$ lorsque l'on connaît non seulement l'état du système à l'instant t et l'action extérieure qui le sollicite à cet instant, *mais encore la valeur de* $\frac{d\alpha}{dt}$, c'est-à-dire la vitesse des divers points du système à cet instant.

Au contraire, la théorie de la modification d'un système, lorsqu'on néglige les variations de force vive que ce système peut éprouver, nous montre que la vitesse de transformation $\frac{d\alpha}{dt}$ est déterminée à un instant donné lorsque l'on connaît, à cet instant, l'état du système et l'action extérieure qui le sollicite. *La notion d'inertie ne s'étend pas à de semblables modifications.*

Dans le premier cas, un système soumis à l'action d'une force extérieure peut parvenir à un état qui est état d'équilibre sous l'action de cette force, avec une vitesse finie et, dans ce cas, il ne demeure point dans cet état, mais le transgresse; ainsi un pendule lorsque, au cours de ses oscillations, il passe par la verticale.

Dans le second cas, un système qui s'approche d'un état d'équilibre a certainement une vitesse qui tend vers 0; s'il parvient à cet état, il y parvient avec une vitesse nulle et y demeure; nous n'avons ici rien d'analogue à ce qu'expriment dans la langue vulgaire les mots *vitesse acquise*.

Nous avions émis autrefois l'hypothèse suivante (1): *Dans le cas où la variation de la variable α n'entraîne aucune variation de force vive, la fonction $\varphi(\mathrm{P}, \alpha, \mathrm{T}, \alpha')$ est identiquement nulle;* s'il en était ainsi, $\frac{d\alpha}{dt}$ serait infini toutes les fois que le numérateur soit de l'égalité (179), soit de l'éga-

(1) P. Duhem, *Commentaire aux principes de la thermodynamique*, 3e Partie; (*Journal de Mathématiques*, 4e série, t. X, p. 235; 1894).

lité (179 *bis*), aurait une valeur finie; en d'autres termes, le système ne pourrait éprouver aucune transformation autre que celle où le point figuratif décrit une des lignes FF', *ff'*; cette conséquence ne saurait s'accorder avec les faits d'expérience, il convient donc d'abandonner cette hypothèse, que nous n'avions formulée d'ailleurs qu'avec réserve.

M. W. Ostwald [1] a émis une autre hypothèse relative au même cas : selon lui, la vitesse de transformation $\frac{d\alpha}{dt}$ serait indéterminée; la réaction serait *libre* de se produire plus ou moins vite.

L'expérience nous apprend que la valeur absolue de la vitesse d'une réaction donnée croît extrêmement lorsqu'on élève la température; ainsi, selon M. Berthelot [2], la vitesse de transformation d'un alcool en éther par un acide est 22,000 fois plus grande à + 200 C. qu'au voisinage de + 7° C. Ces résultats de l'expérience nous conduisent à énoncer l'HYPOTHÈSE suivante :

La valeur absolue de la fonction Φ (P, α, T), *grande à basse température, devient extrêmement petite lorsque la température s'élève suffisamment.*

Cette hypothèse est analogue à celle qu'au Chapitre précédent, nous avons faite au sujet de la fonction γ (P, α, T); en l'une comme en l'autre, le sens des mots : température basse, température élevée, ne peut être précisé que pour chaque réaction particulière.

§ 2. *Refroidissement lent. — Refroidissement brusque.*

Considérons un système porté à une température élevée où la fonction γ (P, α, T) a une très petite valeur absolue; le

---

[1] W. Ostwald, *Berichte über die Verhandlungen der Gesellschaft der Wissenschaften zu Leipzig*, 1894, p. 334.

[2] Berthelot, *Essai de mécanique chimique fondée sur la thermochimie*, t. II, p. 93.

système est dans un état d'équilibre qui, forcément, est très voisin d'un équilibre véritable, car, à cette température, la région des faux équilibres se réduit à une bande extrêmement étroite. Abaissons la température du système et demandons-nous ce qui se produira selon la rapidité plus ou moins grande de ce refroidissement.

Commençons par nous demander si le point figuratif du système pénétrera tout d'abord dans la région de dissociation ou dans la région de combinaison.

Deux cas sont à distinguer :

1°. *Composé exothermique.* — Au début de la modification, on a $\frac{dT}{dt} < 0$; si l'on avait, en même temps, $\frac{d\alpha}{dt} < 0$, le point figuratif descendrait de droite à gauche et pénétrerait dans la région de combinaison, ce qui est incompatible avec l'inégalité $\frac{d\alpha}{dt} < 0$. On est donc tenu de supposer que $\frac{d\alpha}{dt}$ est tout d'abord positif, ce qui ne se peut que si le point figuratif pénètre dans la région de combinaison.

2° *Composé endothermique.* — Au début de la modification on a $\frac{dT}{dt} < 0$; si l'on avait, en même temps, $\frac{d\alpha}{dt} > 0$, le point figuratif monterait de droite à gauche et pénétrerait dans la région de dissociation, ce qui est incompatible avec l'inégalité $\frac{d\alpha}{dt} > 0$. On est donc tenu de supposer que $\frac{d\alpha}{dt}$ est tout d'abord négatif, ce qui ne se peut que si le point figuratif pénètre dans la région de dissociation.

Le point figuratif demeurant dans une région de transformation, $\frac{d\alpha}{dt}$ gardera une valeur finie et un signe invariable; demandons-nous à quel moment cette modification, de sens bien déterminé, sera interrompue, ce qui ne pourra avoir lieu qu'au moment où le point figuratif quittera la région de transformation où il se trouve pour pénétrer dans la région des faux équilibres.

1° *Composé exothermique.* — Le point figuratif est dans la

région de combinaison ; $\frac{d\alpha}{dt}$ est positif ; $\frac{dT}{dt}$ est négatif par hypothèse ; le point figuratif P monte constamment de droite à gauche ; pour qu'il quitte la région de combinaison, il faut et il suffit qu'il atteigne en ϖ la branche ascendante fM de la ligne fMf' (*fig.* 9).

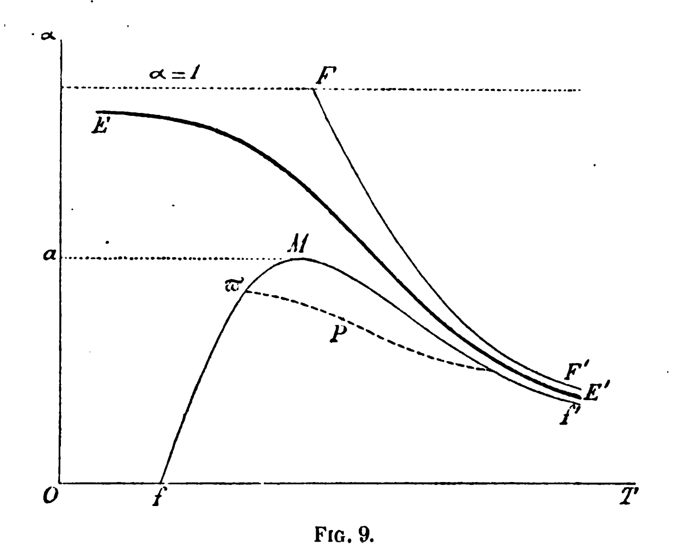


Fig. 9.

2° *Composé endothermique.* — Le point figuratif est dans la région de dissociation ; $\frac{d\alpha}{dt}$ est négatif ; $\frac{dT}{dt}$ est négatif par hypothèse ; le point figuratif P descend constamment de droite à gauche ; pour qu'il quitte la région de dissociation, il faut et il suffit qu'il atteigne en ϖ la branche descendante fM de la ligne fMf' (*fig.* 10).

Supposons, tout d'abord, que le *refroidissement* du système soit *infiniment lent ;* on pourra admettre que l'état du système, à chaque température, diffère infiniment peu d'un état d'équilibre ; la trajectoire du point figuratif, tandis qu'il se trouve dans la région de transformation, différera extrêmement peu de la partie f'M de la ligne limite qui sépare cette région de la région des faux équilibres ; arrivé au point M, le point

figuratif pénétrera dans la région des faux équilibres ; à partir de ce moment, $\frac{d\alpha}{dt}$ sera égal à 0 ; la valeur de α demeurera invariable et égale à l'ordonnée a du point M (*fig.* 9 et *fig.* 10).

Ainsi, ***si un système a été porté à une très haute température, puis refroidi avec une extrême lenteur, sa composition finale est indépendante de la température à laquelle il a été porté;*** si le système renferme un composé exothermique, cette composition finale est celle qui correspond au point le plus élevé M (*fig.* 9) de la courbe fMf'; si le système renferme un composé endothermique, cette composition est celle qui correspond au point le moins élevé M (*fig.* 10) de la courbe fMf'.

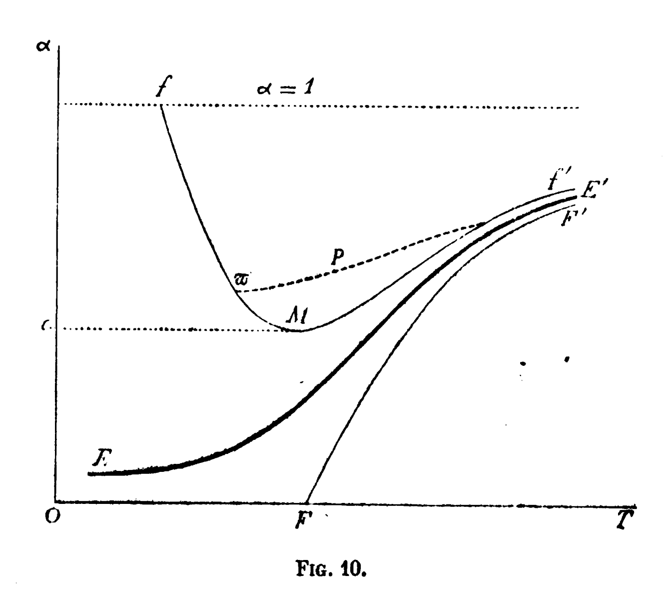


Fig. 10.

Supposons, maintenant que le refroidissement soit très rapide ; soit t_1 l'instant où le point figuratif a pénétré dans la région des faux équilibres ; aux instants postérieurs à t_1, le système garde la composition α_1 qu'il avait à cet instant.

S'il s'agit d'un *composé exothermique,* entre les instants t_0 et t_1 le point figuratif se trouvait dans la région de combinai-

son; on pouvait à chaque instant écrire l'égalité (179), en sorte que l'on a

$$(180) \qquad \alpha_1 - \alpha_0 = \int_{t_0}^{t_1} \frac{\frac{\partial}{\partial \alpha} H(P, \alpha, T) - \gamma(P, \alpha, T)}{\Phi(P, \alpha, T)} dt.$$

S'il s'agit d'un *composé exothermique*, entre les instants t_0 et t_1 le point figuratif se trouvait dans la région de dissociation; on pouvait à chaque instant écrire l'égalité (179bis), en sorte que l'on a

$$(180^{bis}) \qquad \alpha_1 - \alpha_0 = \int_{t_0}^{t_1} \frac{\frac{\partial}{\partial \alpha} H(P, \alpha, T) + \gamma(P, \alpha, T)}{\Phi(P, \alpha, T)} dt.$$

Supposons que $(t_1 - t_0)$ soit très petit par rapport à la valeur absolue que prend Φ (P, α, T), à l'instant t_0; comme la valeur absolue de Φ (P, α, T) croît rapidement lorsque T diminue, $(t_1 - t_0)$ sera très petit par rapport à la valeur absolue de Φ (P, α, T) à un instant quelconque t, intermédiaire entre t_0 et t_1; $(\alpha_1 - \alpha_0)$ aura alors une très petite valeur absolue; *après le refroidissement, le système aura sensiblement la même composition qu'avant le refroidissement.*

La conclusion que nous venons d'énoncer n'est légitime qu'autant que $(t_1 - t_0)$ est très petit par rapport à la valeur absolue que prend la fonction Φ (P, α, T) dans l'état initial du système; or, cette valeur absolue décroît rapidement lorsque la température s'élève; la proposition précédente exige donc *que le refroidissement soit d'autant plus brusque que la température est plus élevée.*

Le refroidissement très brusque apparaît ainsi comme une méthode propre à étudier la constitution chimique d'un système à température très élevée; nous avons justifié ce procédé en supposant le système maintenu sous pression constante; des considérations analogues s'appliquent à un système maintenu sous volume constant.

La méthode du refroidissement brusque a été employée par

M. G. Lemoine pour étudier la dissociation de l'acide iodhydrique; par M. Ditte et par M. Pélabon, pour suivre la formation de l'acide sélénhydrique. Ainsi, M. Pélabon sort brusquement du fourneau où il a été chauffé le tube qui contient le système étudié, et il tourne en fronde ce tube, afin d'en activer le refroidissement.

Sous sa forme typique, la méthode du refroidissement brusque ne s'applique pas aisément aux températures très élevées; on se contente alors de faire *écouler rapidement* le mélange gazeux d'une région chaude à une région froide; dans ces conditions, la précision atteinte est beaucoup moindre que dans les conditions où opère M. Pélabon; on peut demander à cette méthode des renseignements qualitatifs, mais point des données quantitatives. H. Sainte-Claire Deville l'a employée pour mettre en évidence la dissociation de l'eau et de l'acide carbonique; en commun avec H. Debray, il en a fait usage pour recueillir l'acide hyperruthénique qui se forme à haute température par l'action de l'oxygène sur le bioxyde de ruthénium; MM. Troost et Hautefeuille s'en sont servis pour reconnaître et recueillir le trichlorure de silicium obtenu en faisant passer du tétrachlorure de silicium sur du silicium; le sous-fluorure de silicium obtenu en faisant passer du tétrafluorure sur du silicium; le protochlorure de platine, obtenu en faisant passer du chlore sur du platine. On doit y rattacher le procédé qui consiste à aspirer avec une trompe les gaz d'une flamme ou d'un haut fourneau que l'on désire étudier.

Sous ces formes directes, la méthode du refroidissement ne peut être appliquée avec une brusquerie assez grande pour fournir des renseignements sur les réactions chimiques produites aux températures extrêmement élevées. H. Sainte-Claire Deville a montré qu'au sein d'un système gazeux où jaillissent des *étincelles électriques*, étaient réalisées des conditions qui assuraient le passage soudain du gaz d'une température extrêmement élevée à la température ordinaire.

M. Perrot (1), en faisant passer rapidement de grandes masses d'eau entre les étincelles multipliées d'un courant d'induction, avait obtenu une décomposition partielle de la vapeur d'eau en ses éléments. H. Sainte-Claire Deville (2) n'hésita pas à voir dans cette expérience l'analogue de l'expérience de Grove; l'étincelle, trait de feu dont la température est extrêmement élevée, dissocie la vapeur d'eau comme le fait la sphère de platine de Grove; l'oxygène et l'hydrogène, mis en liberté, sont brusquement refroidis par le contact des gaz froids qui environnent l'étincelle; ramenés ainsi à une température où ils demeurent à l'état de faux équilibre, ils ne peuvent échapper à l'observation.

Ainsi interprété, le rôle d'une série d'étincelles électriques paraît très clair, et l'on s'explique fort bien les réactions chimiques que peut produire une telle série d'étincelles en traversant un mélange gazeux.

Elle peut détruire un composé exothermique : dans les expériences de M. Perrot, la vapeur d'eau est détruite; elle décompose l'acide carbonique en oxyde de carbone et oxygène. Elle peut déterminer la formation d'un composé endothermique : elle transforme partiellement l'oxygène en ozone; éclatant entre des pointes de charbon dans l'hydrogène, elle provoque, comme Morren (3) l'a montré dès 1859, la formation d'un carbure d'hydrogène qui est, comme M. Berthelot (4) l'a reconnu en 1862, de l'acétylène, corps dont la formation absorbe une grande quantité de chaleur.

C'est pour vérifier cette féconde interprétation du rôle chimique joué par une série d'étincelles électriques que

---

(1) Perrot, *Note sur la nature de la décomposition qui accompagne le passage de l'étincelle électrique dans la vapeur d'eau* (*Comptes rendus*, t. XLVII, p. 351; 1858).

(2) H. Sainte-Claire Deville, *Sur les phénomènes de dissociation* (*Bibliothèque universelle, Archives*, nouvelle période, t. VI, p. 267; 1859.

(3) Morren, *Comptes rendus*, t. XLVIII, p. 342; 1859.

(4) Berthelot, *Comptes rendus*, t. LIV, p. 640; 1862.

H. Sainte-Claire Deville (1) imagina l'*appareil à tubes chaud et froid*, dont la description se trouve dans tous les traités de chimie.

L'appareil à tubes chaud et froid a permis à H. Sainte-Claire Deville de mettre en évidence la dissociation qu'éprouvent, à très haute température, certains composés exothermiques : l'oxyde de carbone, l'acide sulfureux, l'acide chlorhydrique ; il a permis à MM. Troost et Hautefeuille (2) de mettre en évidence la formation, à température très élevée, de certains composés endothermiques : l'ozone, l'eau oxygénée, l'oxyde d'argent.

---

(1) H. Saint-Claire Deville, *Leçons sur la dissociation* (*Leçons de la Société Chimique*, t. IV, p. 316).

(2) Troost et Hautefeuille, *Sur les corps composés susceptibles de se produire à une température très supérieure à celle qui détermine leur décomposition complète* (*Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 946 ; 1877).

CHAPITRE V

Les explosions.

§ 1. *Stabilité des états de faux équilibre.*

Prenons, pour fixer les idées, un système maintenu sous une pression normale, uniforme et constante P.

La ligne des équilibres véritables est définie par l'équation

$$(168)\qquad \frac{\partial}{\partial \alpha} H(P, \alpha, T) = 0.$$

Admettons que l'on ait, dans tout le champ des valeurs des variables, l'inégalité

$$(171)\qquad \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} H(P, \alpha, T) > 0.$$

Nous avons alors le droit d'énoncer les propositions suivantes, qui ont été démontrées au Chapitre III, § 1 :

Lorsque le point figuratif de l'état du système se trouve dans la ***région des faux équilibres***, caractérisée par les conditions

$$(170)\qquad \gamma(P, \alpha, T) \leqq -\frac{\partial H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha} \leqq -\gamma(P, \alpha, T),$$

on a forcément

$$\frac{d\alpha}{dt} = 0.$$

Lorsque le point figuratif se trouve dans la région de combinaison, où l'on a

$$(181)\qquad \frac{\partial H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha} - \gamma(P, \alpha, T) < 0,$$

on a forcément

$$\frac{d\alpha}{dt} > 0.$$

Lorsque le point figuratif se trouve dans la région de dissociation, où l'on a

$$(181^{bis}) \qquad \frac{\partial H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha} + \gamma(P, \alpha, T) > 0,$$

on a forcément

$$\frac{d\alpha}{dt} < 0.$$

Ces principes nous fournissent immédiatement la démonstration de la proposition suivante:

Si le point figuratif est situé dans la région des faux équilibres, à une distance finie des deux lignes

$$(170^{bis}) \qquad \frac{\partial H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha} + \gamma(P, \alpha, T) = 0,$$

$$(170^{ter}) \qquad \frac{\partial H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha} + \gamma(P, \alpha, T) = 0,$$

qui délimitent cette région, l'équilibre du système est indifférent.

Supposons, en effet, que l'on écarte infiniment peu le système de son état initial; le point figuratif demeurera dans la région des faux équilibres; on aura donc, après cette perturbation, $\frac{d\alpha}{dt} = 0$, et le système demeurera dans son nouvel état.

Il nous suffit désormais de discuter la stabilité des états d'équilibre dont le point figuratif est sur l'une des lignes (170bis) et (170ter); à un tel état d'équilibre, nous donnerons le nom d'*état limite de faux équilibre,* ou de *faux équilibre limite.*

Nous discuterons tout d'abord la *stabilité isothermique des états limites de faux équilibre;* à cet égard, nous pouvons énoncer la proposition suivante ;

Si la température du système troublé est maintenue invariable, tout état de faux équilibre limite est stable ou indifférent.

Prenons, par exemple, un état de faux équilibre dont le point figuratif se trouve sur la ligne

$$(170^{ter}) \qquad \frac{\partial H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha} - \gamma(P, \alpha, T) = 0$$

qui sépare la région des faux équilibres de la région de combinaison; soit M_0 (α_0, T_0) ce point figuratif.

Troublons infiniment peu l'état du système, de manière que le point figuratif vienne en M_1 (α_1, T_1); trois cas sont à distinguer :

1° On a

$$\frac{\partial H(P, \alpha_1, T_1)}{\partial \alpha_1} - \gamma(P, \alpha_1, T_1) > 0.$$

Le point M_1 est à l'intérieur de la région des faux équilibres; ou alors $\frac{d\alpha}{dt} = 0$; l'état du système demeure invariable; pour un tel dérangement, l'équilibre du système est indifférent.

2° On a

$$\frac{\partial H(P, \alpha_1, T_1)}{\partial \alpha_1} - \gamma(P, \alpha_1, T_1) = 0.$$

Le point M_1 est sur la courbe (170ter); il représente encore un état de faux équilibre; on a $\frac{d\alpha}{dt} = 0$ et l'équilibre du système est indifférent pour de semblables dérangements.

3° On a

$$\frac{\partial H(P, \alpha_1, T_1)}{\partial \alpha_1} - \gamma(P, \alpha_1, T_1) < 0.$$

Le point M_1 est dans la région de combinaison; on a alors $\frac{d\alpha}{dt} > 0$; comme la température T_1 est maintenue invariable, le point figuratif s'élève sur une parallèle à l'axe $O\alpha$; il se rapproche donc de la ligne (180ter) dont il avait été écarté; l'équilibre est stable.

Des démonstrations analogues s'appliqueraient à un faux équilibre limite représenté par un point de la courbe (170bis).

Si les modifications que le système est susceptible d'éprouver

ne sont plus isothermiques, il faut, pour pouvoir discuter la stabilité ou l'instabilité des faux équilibres limites, se donner la loi de variation de la température. Le cas le plus intéressant est celui où l'on suppose le *système maintenu dans une enceinte imperméable à la chaleur* et la modification *adiabatique*.

En général, la quantité de chaleur dQ dégagé dans une modification élémentaire sous pression constante du système est donnée par l'égalité

(182) $$dQ = -(\mathfrak{R}_\alpha d\alpha + C dT)$$

$\mathfrak{R}_\alpha$ et C ayant les valeurs suivantes, données par les égalités (153),

(183) $$\left\{\begin{aligned} E\mathfrak{R}_\alpha &= \frac{\partial H}{\partial \alpha} - T\frac{\partial^2 H}{\partial \alpha \partial T}, \\ EC &= \quad - T\frac{\partial^2 H}{\partial T^2}. \end{aligned}\right.$$

On sait, en outre, que l'on a

(184) $$C > 0.$$

Une modification adiabatique sera caractérisée par l'égalité

(185) $$C dT + \mathfrak{R}_\alpha d\alpha = 0.$$

Supposons le système dans un état initial qui est un état limite de faux équilibre et que représente le point M_0; dérangeons-le infiniment peu, de manière à l'amener en un nouvel état représenté par le point M_1; si le point M_1 est intérieur à la région des faux équilibres, le système dérangé ne peut éprouver aucune nouvelle modification; supposons que le point M_1 ne soit pas intérieur à la région des faux équilibres et demandons-nous si, à partir de l'état représenté par ce point, le système peut éprouver une modification adiabatique.

1er Cas. — Imaginons que le point M_0 soit un point de la ligne définie par l'équation

$$\frac{\partial H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha} + \gamma(P, \alpha, T) = 0.$$

γ (P, α, T) étant négatif, le point M_0 et le point M_1 seront dans la région où l'on a

$$\frac{\partial H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha} > 0.$$

Dès lors, à partir du point M_1, le système ne pourra éprouver que des modifications pour lesquelles on ait

$$\alpha' < 0.$$

Mais, en outre, pour qu'une modification adiabatique finie puisse se produire à partir de l'état représenté par le point M_1, il faut que la ligne figurative de cette modification ne pénètre pas à l'intérieur de la région des faux équilibres.

En la région des faux équilibres, on a

$$\frac{\partial H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha} + \gamma(P, \alpha, T) < 0,$$

tandis qu'au point M_1 le premier membre de cette inégalité est infiniment petit; donc, pour qu'une modification adiabatique soit possible à partir de l'état représenté par le point M_1, il faut que la quantité

$$\frac{\partial H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha} + \gamma(P, \alpha, T)$$

ne commence pas par décroître; toute modification adiabatique finie à partir de l'état M_1 sera impossible, si l'on a, au début,

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial \alpha^2} + \frac{\partial \gamma}{\partial \alpha}\right) \alpha' + \left(\frac{\partial^2 H}{\partial \alpha \partial T} + \frac{\partial \gamma}{\partial T}\right) \frac{dT}{dt} < 0.$$

Mais l'égalité (185) donne

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{\mathfrak{R}_\alpha}{C} \alpha',$$

et comme C est positif, l'inégalité précédente peut s'écrire

$$\left[C\left(\frac{\partial^2 H}{\partial \alpha^2} + \frac{\partial \gamma}{\partial \alpha}\right) - \mathfrak{R}_\alpha \left(\frac{\partial^2 H}{\partial \alpha \partial T} + \frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)\right] \alpha' < 0.$$

D'ailleurs les modifications où α' serait positif étant déjà

reconnues impossibles, il suffit, pour que toute modification adiabatique soit impossible, que cette inégalité ait lieu pour les valeurs négatives de α', c'est à dire que l'on ait

$$C\left(\frac{\partial^2 H}{\partial \alpha^2}+\frac{\partial \gamma}{\partial \alpha}\right)-\mathfrak{R}_\alpha\left(\frac{\partial^2 H}{\partial \alpha \partial T}+\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)>0. \quad (186)$$

Ainsi, *un état de faux équilibre limite en lequel l'égalité*

$$\frac{\partial H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha}+\gamma(P, \alpha, T)=0 \quad (170^{bis})$$

est vérifiée sera un équilibre stable si le système est maintenu dans une enveloppe imperméable à la chaleur et si en cet état l'égalité (186) *est vérifiée.*

On démontrerait de même qu'*un état de faux équilibre en lequel l'égalité*

$$\frac{\partial H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha}-\gamma(P, \alpha, T)=0 \quad (170^{ter})$$

est vérifiée, sera un état d'équilibre stable si le système est maintenu dans une enveloppe imperméable à la chaleur et si, en cet état, l'inégalité

$$C\left(\frac{\partial^2 H}{\partial \alpha^2}-\frac{\partial \gamma}{\partial \alpha}\right)-\mathfrak{R}_\alpha\left(\frac{\partial^2 H}{\partial \alpha \partial T}-\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)>0 \quad (186^{bis})$$

est vérifiée.

On peut énoncer les conditions précédentes sous une forme géométrique qui les rend d'une application facile :

A une température T correspond (si $\frac{\partial^2 H}{\partial \alpha^2}$ est constamment positif) un seul état de véritable équilibre μ ; la région des faux équilibres relatifs à cette température T s'étend, au-dessous du point μ, jusqu'au point M_0, et au-dessus du point μ, jusqu'au point M_0'.

Au point M_0 traçons un segment de droite ayant pour coefficient angulaire $\frac{d\alpha}{dT}$ la valeur prise, en ce point, par le rapport $-\frac{C}{\mathfrak{R}_\alpha}$; prenons la portion ascendante de ce segment ; si cette

portion ascendante pénètre dans la région des faux équilibres, le point M_0 représente un équilibre stable pour le système maintenu dans une enceinte imperméable à la chaleur.

Au point M'_0, traçons un segment ayant pour coefficient angulaire $\frac{d\alpha}{dT}$ la valeur prise, en ce point, par le rapport $-\frac{C}{\mathfrak{R}_\alpha}$; prenons la portion descendante de ce segment; si cette portion descendante pénètre dans la région des faux équilibres, le point M'_0 représente un équilibre stable pour le système maintenu dans une enceinte imperméable à la chaleur.

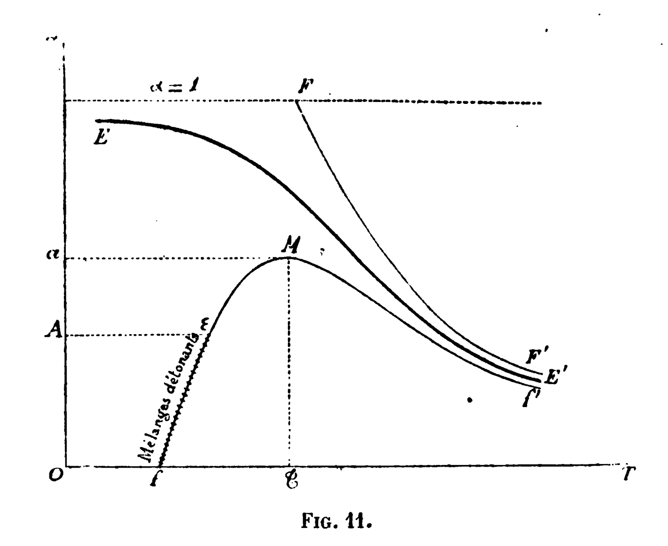


FIG. 11.

Cette règle s'applique sans peine lorsque les lignes ff', FF', qui bornent la région des faux équilibres sont supposées tracées.

Supposons, en premier lieu, qu'il s'agisse d'un *composé exothermique;* la ligne EE' des équilibres véritables, les lignes FF', ff', qui limitent la région des faux équilibres, ont la forme indiquée dans la figure 11; la ligne FF' descend constamment de gauche à droite; la ligne ff' monte d'abord de gauche à droite jusqu'au point M(T, a), puis descend.

$\mathfrak{R}_\alpha$ est négatif; la ligne menée par un point du plan et ayant pour coefficient angulaire la valeur prise, en ce point du

plan, par la quantité $\frac{d\alpha}{dT} = -\frac{C}{\mathfrak{R}_\alpha}$ monte de gauche à droite et a une inclinaison finie.

En tout point de la ligne FF′, la partie descendante de cette ligne pénètre assurément dans la région des faux équilibres; les faux équilibres limites représentés par les divers points de la ligne FF′ sont assurément stables.

En tout point de la ligne Mf', la partie ascendante de la ligne qui a pour coefficient angulaire $-\frac{C}{\mathfrak{R}_\alpha}$ pénètre également dans la région des faux équilibres; les états limites de faux équilibre représentés par les divers points de cette ligne sont stables.

Il en est assurément de même pour les points de la ligne fM qui sont suffisamment voisins du point M; en est-il de même pour tous les points de la ligne fM?

Il peut arriver qu'en tous les points de la ligne fM, le coefficient angulaire de la tangente à cette ligne soit inférieur à $-\frac{C}{\mathfrak{R}_\alpha}$; dans ce cas, tous les états limites de faux équilibre seront stables si le système est maintenu dans une enceinte imperméable à la chaleur.

Il peut arriver, au contraire, qu'il existe sur l'arc fM un point ε où la tangente à cet arc ait pour coefficient angulaire $-\frac{C}{\mathfrak{R}_\alpha}$; dans ce cas, les états limites de faux équilibre représentés par les divers points de la ligne $f\varepsilon$ seront instables si le système est maintenu dans une enveloppe imperméable à la chaleur; tous les autres états limites de faux équilibre seront stables.

Si nous prenons un système en équilibre dans un état représenté par un point de la ligne $f\varepsilon$; si nous l'enfermons dans une enceinte imperméable à la chaleur, et si nous lui faisons subir un dérangement infiniment petit, il pourra subir une modification finie, qui sera forcément une combinaison et qui, forcément, élèvera sa température; le système placé dans l'un

des états représentés par les points de l'arc $f\varepsilon$ constituera un *mélange détonant.*

On voit que le mélange des corps capables, par leur combinaison, d'engendrer un composé exothermique, peut fort bien n'être, en aucune circonstance, un mélange détonant. On voit aussi que, lors même qu'un semblable mélange est susceptible de détoner dans certaines circonstances, il deviendra incapable de détoner si la valeur de α dans ce mélange surpasse l'ordonnée A du point ε; un mélange détonant étant donné, on pourra toujours le rendre incapable de détoner en le mélangeant avec une proportion suffisante du produit auquel la détonation donnerait naissance.

Supposons maintenant qu'il s'agisse d'un *composé endothermique.*

La ligne des équilibres véritables EE', les lignes FF', ff', qui limitent la région des faux équilibres, ont la disposition représentée par la figure 12; la ligne FF' monte constamment

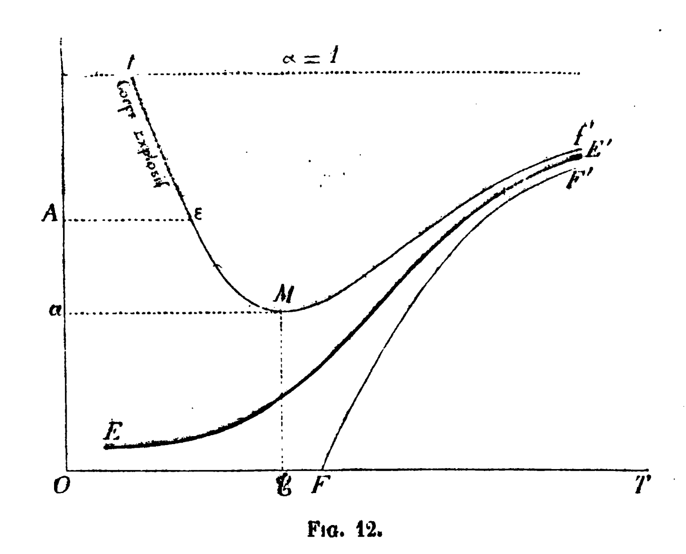


Fig. 12.

de gauche à droite; la ligne ff' descend de gauche à droite jusqu'au point M et remonte ensuite.

La quantité $\mathfrak{R}_\alpha$ étant constamment positive et finie, la quantité $-\frac{C}{\mathfrak{R}_\alpha}$ est négative et finie; dès lors, on obtient sans peine les propositions suivantes :

S'il n'existe sur l'arc fM aucun point où la tangente ait pour coefficient angulaire $-\frac{C}{\mathfrak{R}_\alpha}$, tous les états limites de faux équilibre seront stables, pourvu que le système soit maintenu dans une enveloppe imperméable à la chaleur.

S'il existe sur l'arc fM un point ε où la tangente à cet arc ait pour coefficient angulaire $-\frac{C}{\mathfrak{R}_\alpha}$, les états limites de faux équilibre représentés par les divers points de l'arc $f\varepsilon$ seront instables, si le système est enfermé dans une enceinte imperméable à la chaleur; tous les autres états limites de faux équilibre seront stables dans ces conditions.

Si le système se trouve en équilibre dans un état représenté par un point de la ligne $f\varepsilon$, et s'il est enfermé dans une enceinte imperméable à la chaleur, il suffira de lui imposer un dérangement infiniment petit pour qu'il éprouve une modification finie; cette modification sera nécessairement une dissociation; elle élèvera nécessairement la température du système; on dira alors que l'on a affaire à un *corps explosif*.

On voit qu'un composé endothermique peut fort bien n'être jamais explosif; un composé explosif cessera de l'être si le système renferme une proportion suffisante des corps auxquels sa décomposition donnerait naissance; il n'est explosif, en effet, que si la valeur de α dans le système surpasse l'abscisse A du point ε.

Tout ce que nous venons de dire au sujet d'un système maintenu sous pression constante peut se répéter d'un système maintenu sous volume constant, à la condition de remplacer, dans les raisonnements, les fonctions $H(P, \alpha, T)$, $\gamma(P, \alpha, T)$, $\varphi(P, \alpha, T, \alpha')$ par les fonctions $F(V, \alpha, T)$, $\Gamma(V, \alpha, T)$, $\psi(V, \alpha, T, \alpha')$; de substituer à la chaleur de formation sous pression constante $\mathfrak{R}_\alpha$ la chaleur de formation sous volume

constant r_α ; à la capacité calorifique sous pression constante C, la capacité calorifique sous volume constant c.

Quelques faits d'expérience à l'appui de ce qui précède.

Tout d'abord, nous avons vu qu'un état limite de faux équilibre était toujours stable si la température était maintenue constante, tandis qu'il pouvait devenir instable si le système était maintenu dans une enceinte imperméable à la chaleur. M. R. Pictet (1) a, en effet, reconnu dans ses recherches sur les points de réaction qui correspondent à de très basses températures, que l'on pouvait changer une réaction brusque, se produisant en masse, en une réaction lente et limitée, en enlevant par rayonnement la chaleur dégagée par la réaction.

Certains mélanges, formés par les éléments d'un composé exothermique, peuvent n'être jamais détonants ; certains composés endothermiques peuvent n'être jamais explosifs ; l'acide sélénhydrique, si bien étudié par M. Ditte et par M. Pélabon, offre un remarquable exemple de ce dernier cas ; la ligne ff', qui sépare la région des faux équilibres de la région de dissociation, représente, dans toute son étendue, des états d'équilibre stable ; aussi M. Ditte et M. Pélabon ont-ils pu déterminer cette ligne par points, en recherchant l'état d'équilibre final auquel parvient un mélange, riche en acide sélénhydrique, maintenu très longtemps à une température fixe.

Le cyanogène, l'hydrogène arsénié (2) se comportent de même ; on peut, sans faire détoner ces corps, qui sont énergiquement endothermiques, élever la température jusqu'à pénétrer dans la région de dissociation ; l'hydrogène arsénié se trouve déjà en cette région à la température ordinaire ; on ne parvient à faire détoner ces corps qu'en faisant usage de l'extrême élévation de température produite par la compression subite que détermine l'explosion d'une capsule au fulminate de mercure.

---

(1) R. Pictet, *Comptes rendus*, t. CXV, p. 814 ; 1892.

(2) M. Berthelot, *Sur la force des matières explosives*, t. I, pp. 107 et seqq. Paris, 1883.

L'influence que les produits de la réaction exercent pour empêcher les explosions est généralement reconnue.

La forme des lignes ff', FF' dépend de la composition et de la nature du système; la présence d'un excès de l'un des corps composants, incapable de prendre part à la réaction, la présence d'un corps inerte déplacent et déforment ces lignes; ces présences modifient également la valeur du rapport $\frac{\mathfrak{R}_a}{C}$; leur influence porte surtout sur la valeur de C qui s'en trouve augmentée notablement; on conçoit donc sans peine que l'introduction de tels corps dans le système puisse avoir pour effet de faire disparaître le point ε et de rendre non détonant un mélange qui était auparavant détonant, non explosif un composé qui était explosif.

En voici quelques exemples (1) :

3 vol. du gaz tonnant formé par 1 vol. d'oxygène et 2 vol. d'hydrogène cessent de s'enflammer lorsqu'ils sont mélangés avec 27 vol. d'oxygène ou avec 24 vol. d'hydrogène; 18 vol. d'azote, 12 vol. d'oxyde de carbone, 9 vol. d'acide carbonique, 6 vol. de gaz ammoniac, ou d'acide chlorhydrique, ou d'acide sulfureux empêchent également l'inflammation du mélange.

3 vol. du gaz tonnant formé par 1 vol. d'oxygène et 2 vol. d'oxyde de carbone cessent de s'enflammer lorsqu'ils sont mélangés avec 10 vol. d'oxyde de carbone, ou avec 29 vol. d'oxygène.

On peut nommer *mélange limite* un mélange pour lequel l'ordonnée A du point ε est égale à 0, s'il s'agit d'un mélange tonnant susceptible de fournir un composé exothermique, et à 1, s'il s'agit d'un composé endothermique susceptible de se dissocier.

Dans un mélange gazeux d'oxygène et d'hydrogène dont la composition est voisine de la limite, et que l'on essaye d'enflammer au moyen d'étincelles électriques, se produisent

(1) M. Berthelot, *Sur la force des matières explosives*, t. II, p. 161.

de petites flammes disséminées, qui voltigent ou s'éteignent, selon que les faibles variations de composition du mélange, imparfaitement homogène, assurent la combustion ou la rendent impossible [1].

§ 2. *Accélération des réactions.*

Nous allons maintenant, par une autre voie, pénétrer plus avant dans l'étude des réactions explosives.

Nous admettrons les deux hypothèses exprimées par les égalités

(177) $$g(P, \alpha, T, \alpha') = \gamma(P, \alpha, T),$$

(178) $$\varphi(P, \alpha, T, \alpha') = \Phi(P, \alpha, T)\,\alpha'.$$

Dans la région de combinaison, la vitesse de la réaction est donnée par l'égalité

(179) $$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{\frac{\partial}{\partial\alpha} H(P, \alpha, T) - \gamma(P, \alpha, T)}{\Phi(P, \alpha, T)}.$$

On a d'ailleurs $\frac{d\alpha}{dt} > 0$.

Dans la région de dissociation, la vitesse de réaction est donnée par l'égalité

(179bis) $$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{\frac{\partial}{\partial\alpha} H(P, \alpha, T) + \gamma(P, \alpha, T)}{\Phi(P, \alpha, T)}.$$

On a d'ailleurs $\frac{d\alpha}{dt} < 0$.

Les deux égalités (179) et (179bis) peuvent se réunir en une seule :

(179ter) $$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{\frac{\partial}{\partial\alpha} H(P, \alpha, T) - \gamma(P, \alpha, T)\frac{\alpha'}{|\alpha'|}}{\Phi(P, \alpha, T)}.$$

Enfin, dans la région des faux équilibres, où l'on a

(170) $$\gamma(P, \alpha, T) \leqq -\frac{\partial H(P, \alpha, T)}{\partial\alpha} \leqq -\gamma(P, \alpha, T),$$

[1] Schlœsing et Demondésir, *apud* H. Sainte-Claire Deville, *Leçons sur la dissociation*, p. 46, et Berthelot, *Sur la force des matières explosives*, t. II, p. 16.

on a

$$\frac{d\alpha}{dt} = 0.$$

Évaluons maintenant l'*accélération de la réaction.*

La pression étant maintenue constante, l'égalité (179 *ter*) donne

$$(187)\quad \frac{d^2\alpha}{dt^2} = \frac{1}{\Phi}\left[\left(\frac{\partial^2 H}{\partial\alpha^2} - \frac{\partial\gamma}{\partial\alpha}\frac{\alpha'}{|\alpha'|}\right)\frac{d\alpha}{dt} + \left(\frac{\partial^2 H}{\partial\alpha\partial T} - \frac{\partial\gamma}{\partial T}\frac{\alpha'}{|\alpha'|}\right)\frac{dT}{dt}\right]$$
$$- \frac{\frac{\partial H}{\partial\alpha} - \gamma\frac{\alpha'}{|\alpha'|}}{\Phi^2}\left(\frac{\partial\Phi}{\partial\alpha}\frac{d\alpha}{dt} + \frac{\partial\Phi}{\partial T}\frac{dT}{dt}\right).$$

Dans le cas particulier où le point figuratif est infiniment voisin de l'une des deux lignes ff', FF' qui limitent la région des faux équilibres, $\left(\frac{\partial H}{\partial\alpha} - \gamma\frac{\alpha'}{|\alpha'|}\right)$ est infiniment petit et l'égalité précédente se réduit à

$$(188)\quad \frac{d^2\alpha}{dt^2} = \frac{1}{\Phi}\left[\left(\frac{\partial^2 H}{\partial\alpha^2} - \frac{\partial\gamma}{\partial\alpha}\frac{\alpha'}{|\alpha'|}\right)\frac{d\alpha}{dt} + \left(\frac{\partial^2 H}{\partial\alpha\partial T} - \frac{\partial\gamma}{\partial T}\frac{\alpha'}{|\alpha'|}\right)\frac{dT}{dt}\right].$$

Les formules (187) et (188) montrent que l'accélération de la réaction dépend de la loi selon laquelle la température varie avec le temps; nous traiterons deux cas extrêmes :

1° *La température du système est maintenue constante;* dans ce cas, les termes en $\frac{dT}{dt}$ disparaissent au second membre des équations (187) et (188); cette dernière, en particulier, se réduit à

$$(189)\quad \frac{d^2\alpha}{dt^2} = \frac{1}{\Phi}\left(\frac{\partial^2 H}{\partial\alpha^2} - \frac{\partial\gamma}{\partial\alpha}\frac{\alpha'}{|\alpha'|}\right)\frac{d\alpha}{dt}.$$

Supposons que le point figuratif de l'état considéré soit dans la région de combinaison; $\alpha' = \frac{d\alpha}{dt}$ est positif; au contraire, la quantité

$$\frac{\partial}{\partial\alpha}H(P,\alpha,T) - \gamma(P,\alpha,T)\frac{\alpha'}{|\alpha'|} = \frac{\partial}{\partial\alpha}H(P,\alpha,T) - \gamma(P,\alpha,T)$$

est assurément négative.

Prenons, sur la ligne qui limite la région des faux équilibres, un point infiniment voisin du précédent, ayant la même abscisse T; soit α_0 son ordonnée; $(\alpha - \alpha_0)$ sera négatif; or, nous aurons

$$\frac{\partial}{\partial \alpha_0} H(P, \alpha_0, T) = \frac{\partial}{\partial \alpha} H(P, \alpha, T) + \frac{\partial^2 H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha^2}(\alpha_0 - \alpha),$$

$$\gamma(P, \alpha_0, T) = \gamma(P, \alpha, T) + \frac{\partial \gamma(P, \alpha, T)}{\partial \alpha}(\alpha_0 - \alpha).$$

D'ailleurs,

$$\frac{\partial}{\partial \alpha_0} H(P, \alpha_0, T) - \gamma(P, \alpha_0, T) = 0.$$

Nous avons donc

$$\frac{\partial}{\partial \alpha} H(P, \alpha, T) - \gamma(P, \alpha, T) = \left[\frac{\partial^2 H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha^2} - \frac{\partial \gamma(P, \alpha, T)}{\partial \alpha}\right](\alpha - \alpha_0).$$

Le premier membre est négatif; $(\alpha - \alpha_0)$ est négatif; nous pouvons donc écrire l'inégalité

$$\frac{\partial^2 H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha^2} - \frac{\partial \gamma(P, \alpha, T)}{\partial \alpha} > 0.$$

Comme Φ est essentiellement négatif, l'égalité (189) nous donne l'égalité

$$\frac{d^2 \alpha}{dt^2} < 0.$$

En supposant le point figuratif de l'état du système situé dans la région de dissociation, au voisinage de la région des faux équilibres, on obtiendrait de même l'inégalité

$$\frac{d^2 \alpha}{dt^2} > 0.$$

Si l'état initial du système est très voisin d'un état limite de faux équilibre, et si la température du système est maintenue invariable, la valeur absolue de la vitesse de la transformation dont le système est le siège diminue lorsque le temps va croissant.

Il peut n'en plus être de même lorsque l'état du système est notablement éloigné de la région des faux équilibres, mais

nous ne discuterons pas plus longuement ce premier cas; le résultat que nous venons d'obtenir s'accorde avec la stabilité des états limites de faux équilibre lorsque la température du système est maintenue invariable.

2° *Le système est maintenu dans une enveloppe imperméable à la chaleur.*

Nous avons, en vertu de l'égalité (185),

$$C \frac{dT}{dt} + \mathfrak{R}_\alpha \frac{d\alpha}{dt} = 0.$$

L'égalité (187) devient

$$(190) \quad \frac{d^2\alpha}{dt^2} = \frac{1}{\Phi C}\left[C\left(\frac{\partial^2 H}{\partial \alpha^2} - \frac{\partial \gamma}{\partial \alpha}\frac{\alpha'}{|\alpha'|}\right) - \mathfrak{R}_\alpha\left(\frac{\partial^2 H}{\partial \alpha \partial T} - \frac{\partial \gamma}{\partial T}\frac{\alpha'}{|\alpha'|}\right)\right]\frac{d\alpha}{dt}$$
$$- \frac{\dfrac{\partial H}{\partial \alpha} - \gamma \dfrac{\alpha'}{|\alpha'|}}{\Phi^2 C}\left(C\frac{\partial \Phi}{\partial \alpha} - \mathfrak{R}_\alpha \frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)\frac{d\alpha}{dt}.$$

L'égalité (188) devient

$$(191) \quad \frac{d^2\alpha}{dt^2} = \frac{1}{\Phi C}\left[\left(\frac{\partial^2 H}{\partial \alpha^2} - \frac{\partial \gamma}{\partial \alpha}\frac{\alpha'}{|\alpha'|}\right) - \mathfrak{R}_\alpha\left(\frac{\partial^2 H}{\partial \alpha \partial T} - \frac{\partial \gamma}{\partial T}\frac{\alpha'}{|\alpha'|}\right)\right]\frac{d\alpha}{dt}.$$

Discutons, en particulier, cette dernière égalité.

Supposons le point figuratif dans la *région de combinaison*, au voisinage de la région des faux équilibres; $\alpha' = \frac{d\alpha}{dt}$ est positif; il en est de même de C; Φ est négatif; $\frac{d^2\alpha}{dt^2}$ a le signe de

$$-\left[C\left(\frac{\partial^2 H}{\partial \alpha^2} - \frac{\partial \gamma}{\partial \alpha}\right) - \mathfrak{R}_\alpha\left(\frac{\partial^2 H}{\partial \alpha \partial T} - \frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)\right].$$

Supposons, au contraire, le point figuratif dans la *région de dissociation,* au voisinage de la région des faux équilibres; $\alpha' = \frac{d\alpha}{dt}$ est négatif; il en est de même de Φ; C est positif; $\frac{d^2\alpha}{dt^2}$ a le signe de

$$C\left(\frac{\partial^2 H}{\partial \alpha^2} + \frac{\partial \gamma}{\partial \alpha}\right) - \mathfrak{R}_\alpha\left(\frac{\partial^2 H}{\partial \alpha \partial T} + \frac{\partial \gamma}{\partial T}\right).$$

Si l'on compare ces résultats à ceux que nous avons obtenus au paragraphe précédent, on obtient la proposition suivante :

Un système, enfermé dans une enveloppe imperméable à la chaleur, est dans un état voisin d'un faux équilibre limite; la valeur absolue de la vitesse de la modification dont le système est le siège est une fonction croissante ou décroissante du temps, selon que le faux équilibre limite au voisinage duquel se trouve le système est instable ou stable dans les conditions considérées.

Convenons désormais de nommer *explosion* une réaction dont la vitesse croît en valeur absolue avec le temps lorsque le système est maintenu dans une enveloppe imperméable à la chaleur; *réaction modérée,* une réaction dont la vitesse, dans les mêmes conditions, décroît en valeur absolue lorsque le temps croît; nous pourrons énoncer comme suit le théorème précédent :

Au voisinage d'un faux équilibre limite stable, le système est le siège d'une réaction modérée; au voisinage d'un faux équilibre limite instable, le système est le siège d'une explosion.

Quelle sorte de modification se produit-il dans un système dont l'état est loin d'être un état de faux équilibre? Pour répondre à cette question, nous nous appuierons sur deux inégalités fondamentales.

Reprenons l'expression de la vitesse de réaction, donnée par l'égalité

$$(179^{ter}) \qquad \frac{d\alpha}{dt} = \frac{\dfrac{\partial H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha} - \gamma(P, \alpha, T)\dfrac{\alpha'}{|\alpha'|}}{\Phi(P, \alpha, T)}.$$

Supposons que, conservant la même température T et la même pression P, nous fassions varier α; comment variera $\frac{d\alpha}{dt}$?

Nous admettrons l'HYPOTHÈSE suivante :

Si l'on introduit, dans un système où une réaction se produit, une certaine quantité des produits de la réaction,

on ralentit cette réaction, c'est-à-dire que ***l'on diminue la valeur absolue de la vitesse de réaction.***

Pour appliquer cette hypothèse, distinguons deux cas :

1° La réaction est une combinaison; elle a pour effet de faire croître α; introduire dans le système une certaine quantité des produits de la réaction revient à faire croître α; donc, en faisant croître α, on doit diminuer la valeur absolue de $\frac{d\alpha}{dt}$ et, comme cette dernière quantité est positive, à diminuer $\frac{d\alpha}{dt}$; on a donc, dans ce cas,

$$\frac{\partial}{\partial \alpha}\frac{d\alpha}{dt} < 0.$$

2° La réaction est une dissociation; elle a pour effet de faire décroître α; introduire dans le système une certaine quantité des produits de la réaction revient à faire décroître α; cette opération doit diminuer la valeur absolue de $\frac{d\alpha}{dt}$ ou, puisque $\frac{d\alpha}{dt}$ est négatif, augmenter la valeur de $\frac{d\alpha}{dt}$; on a donc encore, dans ce cas,

$$\frac{\partial}{\partial \alpha}\frac{d\alpha}{dt} < 0.$$

Cette inégalité a lieu dans tous les cas. Moyennant l'égalité (179ter), elle peut s'écrire :

$$\text{(A)} \qquad \frac{\left(\frac{\partial^2 H}{\partial \alpha^2} - \frac{\partial \gamma}{\partial \alpha}\frac{\alpha'}{|\alpha'|}\right)\Phi - \left(\frac{\partial H}{\partial \alpha} - \gamma\frac{\alpha'}{|\alpha'|}\right)\frac{\partial \Phi}{\partial \alpha}}{\Phi^2} < 0.$$

Cette inégalité (A) est la première des inégalités auxiliaires que nous voulions établir.

La seconde repose sur l'HYPOTHÈSE suivante :

Une réaction accompagnée d'une absorption de chaleur est toujours accélérée si l'on élève la température sans changer la composition du système ni la pression qu'il supporte; en d'autres termes, un accroissement de température augmente la ***valeur absolue*** de la vitesse de réaction.

Pour appliquer cette hypothèse, distinguons deux cas :

1° *Cas d'une combinaison endothermique.* — Dans la région de combinaison, la valeur absolue de la vitesse $\frac{d\alpha}{dt}$ doit être d'autant plus grande que la température T est plus élevée; d'ailleurs, dans cette région, $\frac{d\alpha}{dt}$ est positif; on doit donc avoir

$$\frac{\partial}{\partial T}\frac{d\alpha}{dt} > 0.$$

En se reportant à l'expression (179ter) de $\frac{d\alpha}{dt}$, on voit que, *pour une combinaison endothermique, on a, en tout point de la région de combinaison,*

$$\text{(B)} \qquad \frac{\left(\frac{\partial^2 H}{\partial\alpha\partial T} - \frac{\partial\gamma}{\partial T}\right)\Phi - \left(\frac{\partial H}{\partial\alpha} - \gamma\right)\frac{\partial\Phi}{\partial T}}{\Phi^2} > 0.$$

2° *Cas d'une combinaison exothermique.* — Dans la région de dissociation, la valeur absolue de la vitesse $\frac{d\alpha}{dt}$ doit être d'autant plus grande que la température T est plus élevée; d'ailleurs, dans cette région, $\frac{d\alpha}{dt}$ est négatif; on doit donc avoir

$$\frac{\partial}{\partial T}\frac{d\alpha}{dt} < 0.$$

En se reportant à l'expression (179ter) de $\frac{d\alpha}{dt}$, on voit que, *pour une combinaison exothermique, on a, en tout point de la région de dissociation,*

$$\text{(B')} \qquad \frac{\left(\frac{\partial^2 H}{\partial\alpha\partial T} + \frac{\partial\gamma}{\partial T}\right)\Phi - \left(\frac{\partial H}{\partial\alpha} + \gamma\right)\frac{\partial\Phi}{\partial T}}{\Phi^2} < 0.$$

On voit sans peine que l'on ne pourrait, sans contradiction avec ce qui précède, faire une hypothèse analogue au sujet des réactions qui dégagent de la chaleur; celle-ci, en effet, qu'il s'agisse de combinaisons ou de décompositions, se produisent

dans une région séparée de la région des faux équilibres par la ligne que nous avons constamment nommée fMf'. Une parallèle à l'axe OT peut rencontrer cette ligne en deux points; donc, pour un même système de valeurs de P et de α et pour deux valeurs différentes de la température T, on peut avoir $\frac{d\alpha}{dt} = 0$; $\frac{\partial}{\partial T}\frac{d\alpha}{dt}$ ne peut, dès lors, avoir un signe constant.

Faisons, dans l'égalité (187), $\frac{dT}{dt} = 0$ ou, en d'autres termes, supposons que la température du système soit maintenue invariable. Nous trouvons

$$\frac{d^2\alpha}{dt^2} = \frac{\left(\frac{\partial^2 H}{\partial \alpha^2} - \frac{\partial \gamma}{\partial \alpha}\frac{\alpha'}{|\alpha'|}\right)\Phi - \left(\frac{\partial H}{\partial \alpha} - \gamma\frac{\alpha'}{|\alpha'|}\right)\frac{\partial \Phi}{\partial \alpha}}{\Phi^2}\frac{d\alpha}{dt}.$$

D'après l'inégalité (A), $\frac{d^2\alpha}{dt^2}$ est de signe contraire à $\frac{d\alpha}{dt}$. Donc, *en un système dont la température est maintenue constante, on ne peut jamais observer que des réactions modérées.*

M. Pictet [1], en étudiant les réactions qui commencent à se produire à de très basses températures, avait déjà remarqué qu'une réaction, accélérée lorsqu'on laisse le système s'échauffer, se transforme en une réaction modérée et limitée si on laisse se perdre la chaleur dégagée par la réaction, de manière que la température du système varie peu. Plus récemment, MM. Armand Gautier et H. Hélier [2] ont montré que le mélange de un volume d'oxygène et de deux volumes d'hydrogène, explosif, d'après MM. Mallard et Le Châtelier, dès la température de 550°, pouvait être chauffé jusqu'à 840° en présentant seulement une combinaison modérée, pourvu que la température du mélange soit maintenue à peu près invariable; aux températures supérieures à 840°, la combinaison est trop rapide pour que le dispositif employé par MM. Armand Gautier et H. Hélier suffise

(1) Pictet, *Comptes rendus*, t. CXV, p. 814; 1892.

(2) A. Gautier et H. Hélier, *Comptes rendus*, t. CXXII, p. 566; 9 mars 1896. — La théorie des explosions, exposée dans le présent travail, a été communiquée à la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux le 19 mars 1896.

à assurer la constance de la température et des explosions se produisent.

Prenons maintenant un système enfermé dans une enveloppe imperméable à la chaleur.

Considérons le cas d'une *combinaison endothermique* et supposons que le point figuratif soit situé dans la région de combinaison; $\alpha' = \frac{d\alpha}{dt}$ est alors positif, et, en vertu de l'égalité (190), on a

$$\frac{d^2\alpha}{dt^2} = \left[\frac{\left(\frac{\partial^2 H}{\partial \alpha^2} - \frac{\partial \gamma}{\partial \alpha}\right)\Phi - \left(\frac{\partial H}{\partial \alpha} - \gamma\right)\frac{\partial \Phi}{\partial \alpha}}{\Phi^2} - \frac{\mathfrak{R}_\alpha}{C} \frac{\left(\frac{\partial^2 H}{\partial \alpha \partial T} - \frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)\Phi - \left(\frac{\partial H}{\partial \alpha} - \gamma\right)\frac{\partial \Phi}{\partial T}}{\Phi^2} \right] \frac{d\alpha}{dt}.$$

$\mathfrak{R}_\alpha$ est, ici, une quantité positive; C est une quantité essentiellement positive; dès lors, en vertu des inégalités (A) et (B), $\frac{d^2\alpha}{dt^2}$ est de signe contraire à $\frac{d\alpha}{dt}$, en sorte que la combinaison est modérée.

Considérons, de même, le cas d'une *combinaison exothermique* et supposons que le point figuratif soit situé dans la région de dissociation; $\alpha' = \frac{d\alpha}{dt}$ est alors négatif et, en vertu de l'égalité (190), on a

$$\frac{d^2\alpha}{dt^2} = \left[\frac{\left(\frac{\partial^2 H}{\partial \alpha^2} + \frac{\partial \gamma}{\partial \alpha}\right)\Phi - \left(\frac{\partial H}{\partial \alpha} + \gamma\right)\frac{\partial \Phi}{\partial \alpha}}{\Phi^2} - \frac{\mathfrak{R}_\alpha}{C} \frac{\left(\frac{\partial^2 H}{\partial \alpha \partial T} + \frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)\Phi - \left(\frac{\partial H}{\partial \alpha} + \gamma\right)\frac{\partial \Phi}{\partial T}}{\Phi^2} \right] \frac{d\alpha}{dt}.$$

$\mathfrak{R}_\alpha$ est, ici, une quantité négative; C est une quantité essentiellement positive; dès lors, en vertu des inégalités (A) et (B'), $\frac{d^2\alpha}{dt^2}$ est de signe contraire à $\frac{d\alpha}{dt}$, en sorte que la dissociation est modérée.

Ainsi, ***dans une enceinte imperméable à la chaleur, la formation d'une combinaison endothermique ou la dissociation d'une combinaison exothermique sont toujours des réactions modérées; en d'autres termes, toute réaction qui absorbe de la chaleur est une réaction modérée.***

Comment se comporte, dans une enceinte imperméable à la chaleur, la dissociation d'une combinaison endothermique ou la formation d'une combinaison exothermique? Nous ne pourrons répondre à cette question que si le point désigné par ε existe réellement sur la ligne ff'.

1° *Cas d'un composé exothermique* (*fig.* 13).

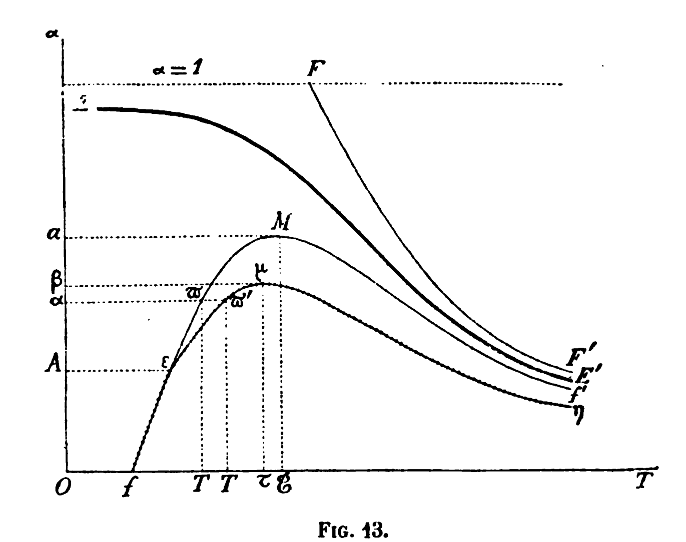


FIG. 13.

Dans la région de combinaison, $\frac{d^2\alpha}{dt^2}$ est positif pour les points infiniment voisins de la ligne $f\varepsilon$ et négatif pour les points infiniment voisins de la ligne $\varepsilon M f'$. Pour les points infiniment voisins de ε, $\frac{d^2\alpha}{dt^2}$ est un infiniment petit d'ordre supérieur. Le point ε est donc le point de départ d'une ligne $\varepsilon\eta$, définie en égalant à 0 le second membre de l'égalité (190), après y avoir remplacé $\frac{d\alpha}{dt}$ par sa valeur (185). Cette ligne $\varepsilon\eta$ partage la

région de combinaison en deux sous-régions ; l'une, située au-dessus de $\varepsilon\eta$, où $\frac{d^2\alpha}{dt^2}$ est négatif, c'est la *région de combinaison modérée;* l'autre, située au-dessous de $\varepsilon\eta$, où $\frac{d^2\alpha}{dt^2}$ est positif, c'est la *région de combinaison explosive.*

Supposons que la ligne $\varepsilon\eta$ monte d'abord de gauche à droite du point ε au point μ, puis descende à partir du point μ; c'est une disposition qui, dans la plupart des cas, semble s'accorder avec les faits d'expérience ; soit β l'ordonnée du point μ.

Prenons un système de composition α et élevons-en graduellement la température.

Si α est inférieur à l'ordonnée A du point ε, le système, d'abord en équilibre, est, à partir d'une certaine température, le siège d'une combinaison explosive.

Si α est compris entre A et β, menons la ligne $\alpha\varpi\varpi'$ (*fig.* 13).

Soient T, T′ les abscisses des points ϖ, ϖ'; pris au-dessous de la température T, le système est en équilibre ; pris entre les températures T, T′, il éprouve une combinaison modérée ; à une température supérieure à T′, il est le siège d'une explosion.

Si α est compris entre β et l'ordonnée a du point M, le système, d'abord en équilibre, éprouve, à partir d'une certaine température, une combinaison modérée.

Si enfin α est supérieur à a, le système n'est plus susceptible de combinaison.

2° *Cas d'un composé endothermique* (*fig.* 14).

Du point ε part une ligne $\varepsilon\eta$ en tout point de laquelle on a, pour un système maintenu dans une enceinte imperméable à la chaleur, $\frac{d^2\alpha}{dt^2} = 0$. Cette ligne partage en deux sous-régions la région de décomposition : au-dessus de la ligne $\varepsilon\eta$ on a $\frac{d\alpha^2}{dt^2} < 0$, et la décomposition du corps est explosive ; au-dessous de la ligne $\varepsilon\eta$ on a $\frac{d^2\alpha}{dt^2} > 0$, et la décomposition du corps est modérée.

Les faits d'expérience connus jusqu'ici semblent s'expliquer d'une manière satisfaisante si l'on admet que la ligne $\varepsilon\eta$ a, en

général, la forme qui lui est attribuée en la figure 14; cette ligne descendrait de gauche à droite jusqu'au point μ et remonterait ensuite.

Soit β l'ordonnée du point μ.

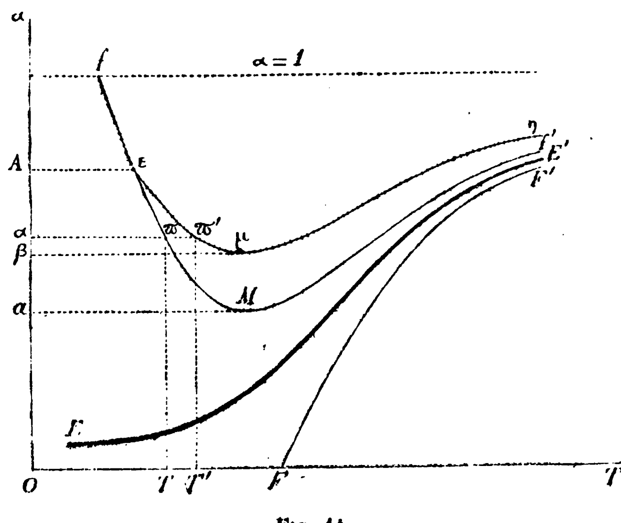


Fig. 14.

Un système enfermé dans une enveloppe imperméable à la chaleur et correspondant à une valeur de α supérieure à l'ordonnée A du point ε, serait en équilibre au-dessous d'une certaine température; au-dessus de cette température, il serait le siège d'une décomposition explosive.

Si la composition α du système est comprise entre A et β, le système serait en équilibre au-dessous d'une certaine température T; entre la température T et la température T', il s'y produirait une décomposition modérée; aux températures supérieures à T', la décomposition modérée se changerait en explosion.

Si la composition α du système est comprise entre β et a, le système, en équilibre au-dessous d'une certaine température, éprouvera, au-dessus de cette température, une décomposition modérée.

Enfin, si la valeur de α est inférieure à a, le système ne peut plus éprouver aucune décomposition.

Qu'arrive-t-il lorsque la ligne ff' ne porte plus un point tel que ε, ou, en d'autres termes, lorsque les états limites de faux équilibres sont tous stables?

1° *Cas d'un composé exothermique.*

Examinons seulement les propriétés que présente un système enfermé dans une enceinte imperméable à la chaleur lorsque le point figuratif est dans la région de combinaison.

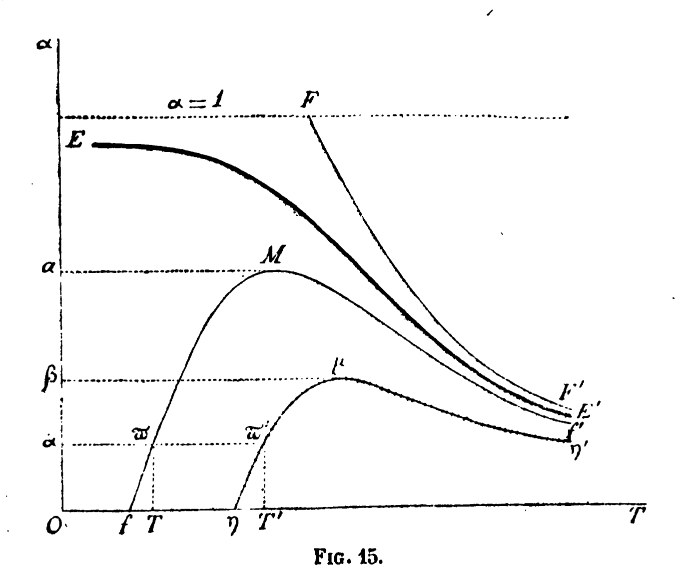


Fig. 15.

Si le point figuratif est assez voisin de la ligne ff', on a assurément $\frac{d^2\alpha}{dt^2} < 0$ et le système est le siège d'une combinaison modérée. Il peut arriver que, dans cette région de combinaison, on puisse tracer une ligne définie par l'équation $\frac{d^2\alpha}{dt^2} = 0$. Au-dessus de cette ligne $\eta\eta'$ (*fig.* 15), on a $\frac{d^2\alpha}{dt^2} < 0$ et la combinaison est modérée; au-dessous de cette ligne, on a $\frac{d^2\alpha}{dt^2} > 0$ et la combinaison est explosive.

Soit β l'ordonnée du point le plus élevé μ de la ligne $\eta\eta'$.

Prenons un mélange dont la richesse x soit inférieure à β; la ligne qui a pour ordonnée constante α coupe la ligne ff' en ϖ et la ligne $\eta\eta'$ en ϖ'; soient T, T', les abscisses des points ϖ, ϖ'; au-dessous de la température T, le système est en équilibre; porté, dans une enveloppe imperméable à la chaleur, à une température comprise entre T et T', il est le siège d'une combinaison modérée; porté à une température supérieure à T', il devient explosif.

Ces propriétés paraissent être celles d'un mélange d'oxygène et de formène; MM. Mallard et Le Chatelier (1) ont fixé à 650° C. environ la température où l'oxygène et le formène entrent en combinaison modérée; la réaction ne s'accélère qu'à une température beaucoup plus élevée; de là, la possibilité d'employer sans danger, en présence de mélanges grisouteux, des explosifs (2) qui développent une température supérieure au point de réaction du mélange, mais inférieure à la température qui détermine la combinaison explosive.

Aucun mélange gazeux ne présente ces particularités au même degré que le mélange d'oxygène et de formène; le mélange d'oxygène et d'hydrogène offre, aux observations superficielles, le cas auquel correspond la figure 11; il semble qu'aussitôt que le point de réaction est atteint, les gaz se combinent avec explosion. En réalité, le mélange d'oxygène et d'hydrogène se comporte comme le mélange de formène et d'oxygène (3); dès la température de 180°, l'oxygène et l'hydrogène entrent en combinaison modérée; la combinaison ne devient explosive, dans une enceinte imperméable à la chaleur, qu'aux températures voisines de 550°. D'ailleurs, on sait depuis

(1) Mallard et Le Chatelier, *Recherches expérimentales et théoriques sur la combustion des mélanges gazeux explosifs* (*Annales des Mines*, 8e série, t. IV, p. 291; 1883).

(2) Commission des substances explosives: sous-commission spéciale (E. Mallard, rapporteur). *Rapport sur l'étude des questions relatives à l'emploi des substances explosives en présence du grisou* (*Annales des Mines*, 8e série, t. XIV, p. 197; 1888).

(3) Armand Gautier et H. Hélier, *Comptes rendus*, t. CXXII, p. 566; 1896.

longtemps (¹) que les mélanges d'hydrogène et d'oxygène, de formène et d'oxygène, de sulfure de carbone et d'oxygène, d'oxyde de carbone et d'oxygène, de chlore et d'hydrogène, aux températures comprises entre 350° et 500°, s'unissent lentement et sans explosion; ce sont donc là autant de mélanges pour lesquels le point ε n'existe pas; l'existence de ce point sur la ligne ff' relative à une combinaison exothermique, est sans doute fort rare; on n'en peut citer, avec certitude, aucun exemple.

Il pourrait se faire que la ligne $\eta\eta'$ n'existe pas et que, dans toute l'étendue de la région de combinaison, $\frac{d^2\alpha}{dt^2}$ soit négatif; le système ne subirait alors, en aucun cas, de combinaison explosive, mais seulement une combinaison modérée.

2° *Cas d'un composé endothermique.*

Examinons seulement les phénomènes qui peuvent se produire lorsque le point figuratif est dans la région de décomposition.

Si le point figuratif est assez voisin de la ligne ff', on a assurément $\frac{d^2\alpha}{dt^2} > 0$ et le système est le siège d'une décomposition modérée; il peut arriver que, dans cette région de décomposition, il existe une ligne $\eta\eta'$ (*fig.* 16) définie par l'égalité $\frac{d^2\alpha}{dt^2} = 0$; au-dessous d'une telle ligne, on a $\frac{d^2\alpha}{dt^2} > 0$ et la décomposition du système, au sein d'une enveloppe imperméable à la chaleur, est une décomposition modérée; au-dessous d'une telle ligne, on a $\frac{d^2\alpha}{dt^2} < 0$ et la décomposition du système est explosive.

Soit β l'ordonnée du point le plus bas μ de la courbe $\eta\eta'$.

Prenons un mélange renfermant le corps composé en proportion α supérieure à β; la ligne qui a pour ordonnée

(¹) Armand Gautier, *Bulletin de la Société Chimique de Paris*, t. XIII, p. 1; 1869. — M. J.-H. Van t'Hoff et M. V. Meyer ont confirmé, postérieurement, ces observations.

constante α coupe la ligne fMf', au point ϖ, d'abscisse T, et la ligne $\eta\mu\eta'$ au point ϖ', d'abscisse T'.

Au-dessous de la température T, le système est en équilibre; porté, dans une enceinte imperméable à la chaleur, à une température comprise entre T et T', il éprouve une dissociation modérée; porté à une température supérieure à T', il se décompose avec explosion.

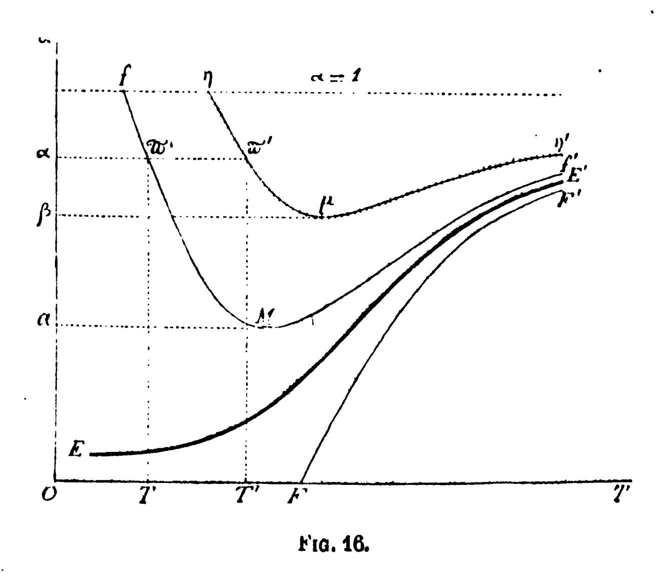


Fig. 16.

La période de décomposition modérée, précédant la décomposition explosive, n'existait pas pour un composé endothermique pris à l'état de pureté et présentant un point ε et, par conséquent, des faux équilibres limites instables; un tel composé était en équilibre au-dessous d'une certaine température; au-dessus de cette température, il se décomposait brusquement; c'est ainsi que l'acide hyperruthénique liquide, en équilibre au-dessous de 107°, se décomposait brusquement à cette température en bioxyde de ruthénium et oxygène; mais de semblables composés sont rares; pour la plupart des composés endothermiques, la température T de décomposition explosive est pré-

cédée d'une température T′ à partir de laquelle se produit une décomposition modérée. « Au-dessous de la température à laquelle elles deviennent explosives, et pendant un intervalle de température plus ou moins étendu, toutes les décompositions exothermiques doivent se produire d'une manière progressive (1). » « Certaines matières explosives se décomposent parfois spontanément avec une grande lenteur, dès la température ordinaire, et ne produisent de détonations que si la température vient à être élevée par intention ou par accident (2). »

Il peut arriver qu'il n'existe, dans le domaine de décomposition, aucune ligne telle que $\eta\eta'$; le système, enfermé dans une enceinte imperméable à la chaleur, peut éprouver une décomposition modérée; mais il ne peut éprouver de décomposition explosive; c'est le cas que nous présente l'acide sélénhydrique.

Un système maintenu sous pression constante peut, selon la valeur de cette pression, appartenir à l'une ou à l'autre des deux catégories que nous venons de définir; ainsi, au sein de l'oxygène ozonisé, sous la pression ordinaire, l'ozone subit la décomposition modérée; mais, à aucune température, cette décomposition ne devient explosive; lorsque, au contraire, l'oxygène ozonisé est fortement comprimé, l'ozone peut s'y décomposer avec explosion (3).

C'est sans doute par une action analogue de la pression que l'on doit expliquer les propriétés de l'hydrogène arsénié, composé endothermique qui se détruit lentement à la température ordinaire et qui, sous la pression atmosphérique, ne devient détonant à aucune température, pas même celle que développe l'étincelle électrique; cependant l'explosion d'une capsule de fulminate de mercure provoque la décomposition

(1) Berthelot, *Essai de mécanique chimique fondée sur la thermochimie*, t. II, p. 66.
(2) Berthelot, *Sur la force des matières explosives*, t. II, p. 71.
(3) P. Hautefeuille et J. Chappuis, *Comptes rendus*, t. XCI, p. 522; 1880.

explosive de l'hydrogène arsénié (1) : cette explosion ne produit pas seulement une élévation de température qui ne suffirait pas à déterminer la détonation de l'hydrogène arsénié ; elle produit une pression considérable qui fait apparaître la ligne $\gamma\gamma$.

§ 3. *L'onde explosive.*

Dans ce qui précède, nous avons discuté un cas idéalement simplifié ; nous avons supposé qu'à chaque instant t le système étudié avait en tout point la même température ; que la pression avait en tout point la même valeur ; que la force vive du système éprouvait des variations négligeables. Ces hypothèses sont, en général, loin d'être réalisées, même d'une manière approximative, lorsqu'il s'agit de réactions très rapides et très violentes comme sont les explosions.

Pour aborder avec plus de rigueur les phénomènes explosifs, il faut diviser le système étudié en éléments de volume, tenir compte des différences de pression sur les différentes faces de cet élément, des forces d'inertie, des actions de viscosité qui résultent de son mouvement, et appliquer seulement aux modifications qui se produisent à l'intérieur de chaque élément de volume des considérations analogues à celles qui précèdent.

Nous allons donner un exemple de cette méthode.

Nous considérerons un système formé de fluides mélangés, de gaz par exemple ; nous nous supposerons placés dans des conditions telles que l'on n'ait pas à tenir compte de la diffusion ; les divers fluides mélangés posséderont un mouvement d'ensemble ; pour définir ce mouvement, il suffit de connaître, en fonctions de x, y, z, t, les composantes u, v, w de la vitesse commune des divers gaz au point (x, y, z) à l'instant t.

Soient P et ω la pression et le volume spécifique du mélange gazeux au point (x, y, z) à l'instant t ; négligeons la viscosité et le frottement relatifs aux déplacements sans changement de

(1) Berthelot, *Sur la force des matières explosives*, t. I, p. 114.

densité et d'état des divers éléments gazeux; nous pourrons écrire pour chaque point et chaque instant les équations d'Euler :

$$\omega \frac{\partial P}{\partial x} + u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} + w \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial u}{\partial t} = 0,$$

$$\omega \frac{\partial P}{\partial y} + u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} + w \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial v}{\partial t} = 0,$$

$$\omega \frac{\partial P}{\partial z} + u \frac{\partial w}{\partial x} + v \frac{\partial w}{\partial y} + w \frac{\partial w}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial t} = 0,$$

$$\omega \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\right) - \left(u \frac{\partial \omega}{\partial x} + v \frac{\partial \omega}{\partial y} + w \frac{\partial \omega}{\partial z} + \frac{\partial \omega}{\partial t}\right) = 0.$$

Par la méthode très générale due à Hugoniot (¹), on pourra, même sans supposer très petit le mouvement étudié, déterminer la vitesse de propagation de ce mouvement dans un fluide primitivement au repos, *à la condition que la pression* P *soit liée au volume spécifique* ω, *dans toute l'étendue du fluide étudié, par* UNE MÊME RELATION ANALYTIQUE :

(192) $$P = f(\omega).$$

Dans ce cas, la surface qui sépare la partie du fluide qui est en repos de la partie qui est en mouvement, se propage avec une vitesse qui a pour valeur absolue

(193) $$\mathfrak{v} = \sqrt{-\omega^2 \frac{df(\omega)}{d\omega}}.$$

Comment connaîtrons-nous, dans le cas actuel, la liaison entre P et ω?

Nous supposons chaque élément de volume du système dans un état que définissent sa température T et deux variables normales, savoir : le volume spécifique ω et la composition α; si dm est la masse de cet élément, son potentiel thermodynamique interne sera de la forme $\mathcal{F}(\omega, \alpha, T)\,dm$.

(¹) Hugoniot, *Mémoire sur la propagation du mouvement dans un fluide indéfini* (*Journal de mathématiques pures et appliquées*, 4ᵉ série, t. III, p. 477, et t. IV, p. 153). — Voir aussi P. Duhem, *Hydrodynamique, élasticité, acoustique*, t. I, pp. 188-205.

Nous admettrons que, seule, la variable α corresponde à une viscosité et à un frottement différents de 0; dès lors, nous aurons en premier lieu, dans toute l'étendue du fluide, en vertu de l'égalité (158),

$$\frac{\partial \mathcal{F}(\omega, \alpha, T)}{\partial \omega} + P = 0. \tag{194}$$

Mais cette relation contient, outre les deux variables P et ω, deux autres variables α et T; il faut donc obtenir deux nouvelles relations entre les quatre mêmes variables, afin de pouvoir éliminer α et T entre ces deux relations et l'égalité (194).

Une première relation nous est donnée par la loi qui régit les variations de α; cette loi se réduit à

$$\frac{d\alpha}{dt} = 0 \tag{195}$$

aux points où le système est à l'état de faux équilibre et, en vertu de l'équation (173), à

$$\frac{\partial \mathcal{F}(\omega, \alpha, T)}{\partial \alpha} - \psi(\omega, \alpha, T, \alpha') = G(\omega, \alpha, T, \alpha') \frac{\alpha'}{|\alpha'|} = 0 \tag{196}$$

aux points où le système n'est pas à l'état de faux équilibre.

Une seconde relation s'obtiendra au moyen d'une hypothèse faite sur les échanges de chaleur entre l'élément considéré et les éléments voisins; la quantité de chaleur dégagée dans l'élément de masse dm, pendant le temps dt, a pour valeur

$$dQ = -\left(r_\omega \frac{d\omega}{dt} + r_\alpha \frac{d\alpha}{dt} + c\frac{dT}{dt}\right) dm\,dt,$$

r_ω, r_α, c ayant pour valeurs, en vertu des égalités (165),

$$\left\{\begin{aligned} r_\omega &= \qquad\quad - \frac{T}{E}\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega \partial T}, \\ r_\alpha &= \frac{1}{E}\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \alpha} - \frac{T}{E}\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha \partial T}, \\ c &= \qquad\quad - \frac{T}{E}\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial T^2}. \end{aligned}\right. \tag{197}$$

Nous étudierons le *cas où la modification dont chaque élément de volume est le siège est une modification adiabétique;* nous aurons alors entre α, ω et T, pour chaque élément de volume, la relation différentielle

$$r_\omega d\omega + r_\alpha d\alpha + c dT = 0. \tag{198}$$

Il ne serait pas possible, en général, de déduire des égalités (194), (195) ou (196) et (198), une relation analytique unique, vraie en tous les points du système, portant sur les deux variables P, ω; cela deviendra possible seulement en vertu de certaines hypothèses, telles que celles que nous allons faire :

1° *La partie du système qui est en repos est dans un état de faux équilibre limite;* supposons, pour fixer les idées, que cet état soit à la limite de la région des faux équilibres et de la région de combinaison; nous avons alors, en désignant par α_0, ω_0, T_0, les valeurs constantes de α, ω, T, dans cette région, par Γ (ω, α, T) la limite vers laquelle tend G (ω, α, T, α'), lorsque α' tend vers 0,

$$\frac{\partial \mathcal{F}(\omega_0, \alpha_0, T_0)}{\partial \alpha_0} - \Gamma(\omega, \alpha_0, T_0) = 0. \tag{199}$$

2° *En tout point de la partie du système qui n'est pas en repos, la réaction est de même sens;* par exemple, elle consiste en tout point en une combinaison; on a alors, en tout point de cette région,

$$\frac{d\alpha}{dt} > 0$$

et l'égalité (196) devient

$$\frac{\partial \mathcal{F}(\omega, \alpha, T)}{\partial \alpha} - \psi(\omega, \alpha, T, \alpha') - G(\omega, \alpha, T, \alpha') = 0. \tag{200}$$

Mais, pour $\omega = \omega_0$, $\alpha = \alpha_0$, $T = T_0$, cette égalité donne $\alpha' = 0$, et elle se réduit alors à l'égalité (199). On peut donc dire que *l'égalité* (200) *est vraie à tout instant, en tout point du système.*

3° *La viscosité est négligeable; le frottement ne dépend pas de la vitesse α' de la réaction.*

Moyennant cette hypothèse qu'expriment les inégalités

$$\psi(\omega, \alpha, T, \alpha') = 0,$$
$$G(\omega, \alpha, T, \alpha') = \Gamma(\omega, \alpha, T),$$

l'égalité (200) prend la forme

$$\text{(201)} \qquad \frac{\partial \mathfrak{F}(\omega, \alpha, T)}{\partial \alpha} - \Gamma(\omega, \alpha, T) = 0.$$

Les égalités (194), (198), (201) nous permettraient d'obtenir *une relation analytique unique, entre les variables* P *et* ω, *relation valable en tous les points du système.*

La valeur que prend $\frac{dP}{d\omega}$ en un point de la surface qui sépare la région en équilibre de la région qui se modifie, nous importe seule ; calculons la valeur générale de $\frac{dP}{d\omega}$.

Les égalités (194) et (201), différentiées, donnent

$$\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \omega^2} d\omega + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \omega \partial \alpha} d\alpha + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \omega \partial T} dT + dP = 0,$$
$$\left(\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \omega \partial \alpha} - \frac{\partial \Gamma}{\partial \omega}\right) d\omega + \left(\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \alpha^2} - \frac{\partial \Gamma}{\partial \alpha}\right) d\alpha + \left(\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \alpha \partial T} - \frac{\partial \Gamma}{\partial T}\right) dT = 0.$$

Ces égalités, jointes à l'égalité (198), permettraient, par voie d'intégration, de trouver les expressions de P, α, T, en fonctions de ω, et, en particulier, la relation $P = f(\omega)$. Mais nous n'avons pas besoin de connaître cette équation ; il nous suffit de connaître la valeur de $\frac{df(\omega)}{d\omega} = \frac{dP}{d\omega}$.

Les équations précédentes, jointes à l'équation (198), nous donnent

$$\text{(202)} \quad -\frac{dP}{d\omega} = \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \omega^2} - \frac{r_\omega}{r_\alpha} \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \omega \partial \alpha}$$
$$- \left(\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \omega \partial T} - \frac{c}{r_\alpha} \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \omega \partial \alpha}\right) \frac{r_\alpha \left(\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \omega \partial \alpha} - \frac{\partial \Gamma}{\partial \omega}\right) - r_\omega \left(\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \alpha^2} - \frac{\partial \Gamma}{\partial \alpha}\right)}{r_\alpha \left(\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \alpha \partial T} - \frac{\partial \Gamma}{\partial T}\right) - c \left(\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \alpha^2} - \frac{\partial \Gamma}{\partial \alpha}\right)}.$$

Si, dans cette expression de $-\frac{dP}{d\omega}$, on remplace ω, α, T, par ω_0, α_0, T_0, et si l'on substitue le résultat obtenu à $-\frac{df(\omega)}{d\omega}$ dans l'égalité (193), on obtient l'expression de la *vitesse avec laquelle se propage* L'ONDE DE COMBINAISON.

Proposons-nous de discuter ce résultat.

L'égalité (194) nous montre que si, la composition α demeurant constante, et la température constante, P croît de δP, le volume spécifique ω croît de $\delta\omega$ et l'on a

$$\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega^2}\delta\omega + \delta P = 0.$$

Comme $\frac{\delta\omega}{\delta P}$ est assurément négatif, on a

$$\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega^2} > 0. \tag{203}$$

La même égalité nous montre que si sous pression constante, à température constante, α croît de $\delta\alpha$, ω croît de $\delta\omega$, et l'on a

$$\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial^2 \omega}\delta\omega + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega \partial \alpha}\delta\alpha = 0.$$

Cette égalité, jointe à l'inégalité (203), nous montre que $\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega \partial \alpha}$ *est positif, nul ou négatif, selon que la combinaison considérée se produit avec contraction, sans variation de volume, ou avec dilatation.*

Commençons par étudier le CAS OU LA COMBINAISON SE PRODUIT SANS VARIATION DE VOLUME; on a alors

$$\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega \partial \alpha} = 0. \tag{204}$$

Il est fort difficile, faute de données expérimentales suffisantes, de déterminer la valeur ou même le signe de $\frac{\partial \Gamma}{\partial \omega}$; force nous est donc, pour pouvoir pousser plus loin la discussion, de faire l'hypothèse suivante :

Le terme $\frac{\partial \Gamma}{\partial \omega}$ *est négligeable.*

L'égalité (202) se réduit alors à

$$(205)\qquad -\frac{dP}{d\omega}=\frac{\partial^2\mathcal{F}}{\partial\omega^2}+\frac{\partial^2\mathcal{F}}{\partial\omega\partial T}\,\frac{r_\omega\left(\frac{\partial^2\mathcal{F}}{\partial\alpha^2}-\frac{\partial\Gamma}{\partial\alpha}\right)}{r_\alpha\left(\frac{\partial^2\mathcal{F}}{\partial\alpha\partial T}-\frac{\partial\Gamma}{\partial T}\right)-c\left(\frac{\partial^2\mathcal{F}}{\partial\alpha^2}-\frac{\partial\Gamma}{\partial\alpha}\right)}.$$

Mais, d'autre part, si l'on désigne par C la chaleur spécifique sous pression constante, on vérifie sans peine que l'on a

$$C-c=-r_\omega\,\frac{\dfrac{\partial^2\mathcal{F}}{\partial\omega\partial T}}{\dfrac{\partial^2\mathcal{F}}{\partial\omega^2}}.$$

L'égalité (205) peut donc s'écrire

$$(206)\qquad -\frac{dP}{d\omega}=\frac{\partial^2\mathcal{F}}{\partial\omega^2}\left[1+\frac{C-c}{c}\,\frac{1}{1-\dfrac{r_\alpha}{c}\,\dfrac{\dfrac{\partial^2\mathcal{F}}{\partial\alpha\partial T}-\dfrac{\partial\Gamma}{\partial T}}{\dfrac{\partial^2\mathcal{F}}{\partial\alpha^2}-\dfrac{\partial\Gamma}{\partial\alpha}}}\right].$$

Imaginons que nous étudiions la stabilité adiabatique, sous volume constant, des états limites de faux équilibre, comme, au § 1, nous avons étudié leur stabilité sous pression constante; nous trouverions que, ***sous volume constant, dans une enceinte imperméable à la chaleur, un faux équilibre limite qui confine à la région de combinaison est stable si l'on a l'inégalité*** [analogue à (186 *bis*)]

$$c\left(\frac{\partial^2\mathcal{F}}{\partial\alpha^2}-\frac{\partial\Gamma}{\partial\alpha}\right)-r_\alpha\left(\frac{\partial^2\mathcal{F}}{\partial\alpha\partial T}-\frac{\partial\Gamma}{\partial T}\right)>0$$

et instable si l'on a l'inégalité

$$c\left(\frac{\partial^2\mathcal{F}}{\partial\alpha^2}-\frac{\partial\Gamma}{\partial\alpha}\right)-r_\alpha\left(\frac{\partial^2\mathcal{F}}{\partial\alpha\partial T}-\frac{\partial\Gamma}{\partial T}\right)<0.$$

Au point limite, que nous avons désigne par ε, *on a*

$$c\left(\frac{\partial^2\mathcal{F}}{\partial\alpha^2}-\frac{\partial\Gamma}{\partial\alpha}\right)-r_\alpha\left(\frac{\partial^2\mathcal{F}}{\partial\alpha\partial T}-\frac{\partial\Gamma}{\partial T}\right)=0.$$

Si la combinaison est exothermique, la ligne qui représente,

sous volume constant, les états limites de faux équilibres que nous considérons, présente un point M plus élevé que les autres; en ce point, on a

$$\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha \partial T} - \frac{\partial \Gamma}{\partial T} = 0.$$

Observons, maintenant, que la chaleur spécifique sous volume constant C est assurément positive; observons aussi que, au-dessous de la ligne limite considérée, on a

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \alpha} - \Gamma < 0$$

et, au-dessus,

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \alpha} - \Gamma > 0,$$

en sorte qu'en tout point de cette ligne, on a assurément

$$\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha^2} - \frac{\partial \Gamma}{\partial \alpha} > 0.$$

Un raisonnement analogue montre que, pour une combinaison exothermique, on a, aux températures supérieures à l'abscisse du point M,

$$\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha \partial T} - \frac{\partial \Gamma}{\partial T} > 0$$

et aux températures inférieures à l'abscisse du point M,

$$\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha \partial T} - \frac{\partial \Gamma}{\partial T} < 0.$$

Cette dernière égalité est sans cesse vérifiée pour les combinaisons endothermiques.

Nous voyons que nous pouvons énoncer les propositions suivantes:

1° *Si l'état limite de faux équilibre considéré est stable pour les modifications adiabatiques produites sous volume constant, on a l'inégalite*

(207) $$1 - \frac{r_\alpha}{c} \frac{\dfrac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha \partial T} - \dfrac{\partial \Gamma}{\partial T}}{\dfrac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha^2} - \dfrac{\partial \Gamma}{\partial \alpha}} > 0.$$

S'il s'agit d'un composé *exothermique*, on a, *au point* M,

$$(208)\qquad 1 - \frac{r_\alpha}{c}\,\frac{\dfrac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial\alpha\,\partial T} - \dfrac{\partial\Gamma}{\partial T}}{\dfrac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial\alpha^2} - \dfrac{\partial\Gamma}{\partial\alpha}} = 1;$$

aux températures inférieures à l'abscisse du point M,

$$(208^{bis})\qquad 1 - \frac{r_\alpha}{c}\,\frac{\dfrac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial\alpha\,\partial T} - \dfrac{\partial\Gamma}{\partial T}}{\dfrac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial\alpha^2} - \dfrac{\partial\Gamma}{\partial\alpha}} < 1;$$

aux températures supérieures à l'abscisse du point M,

$$(208^{ter})\qquad 1 - \frac{r_\alpha}{c}\,\frac{\dfrac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial\alpha\,\partial T} - \dfrac{\partial\Gamma}{\partial T}}{\dfrac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial\alpha^2} - \dfrac{\partial\Gamma}{\partial\alpha}} > 1.$$

Cette dernière inégalité a toujours lieu pour les *combinaisons endothermiques*.

2° *Si l'état limite de faux équilibre considéré est instable pour les modifications adiabatiques produites sous volume constant, on a*

$$(209)\qquad 1 - \frac{r_\alpha}{c}\,\frac{\dfrac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial\alpha\,\partial T} - \dfrac{\partial\Gamma}{\partial T}}{\dfrac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial\alpha^2} - \dfrac{\partial\Gamma}{\partial\alpha}} < 0.$$

3° *En l'état* ε *on a*

$$(210)\qquad 1 - \frac{r_\alpha}{c}\,\frac{\dfrac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial\alpha\,\partial T} - \dfrac{\partial\Gamma}{\partial T}}{\dfrac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial\alpha^2} - \dfrac{\partial\Gamma}{\partial\alpha}} > 0.$$

Appliquons les résultats de cette discussion, en premier lieu, à une *combinaison endothermique :*

Dans ce cas, l'inégalité (208ter) est constamment vérifiée;

l'égalité (206) nous donne alors pour $-\frac{dP}{d\omega}$ une valeur positive, mais inférieure à

$$\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \omega^2}\left(1 + \frac{C - c}{c}\right) = \frac{C}{c}\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \omega^2}.$$

L'égalité (193) nous donne alors

$$\mathfrak{v} < \sqrt{\omega^2 \frac{C}{c}\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \omega^2}}.$$

Mais le second membre de cette inégalité est la *vitesse du son* dans le mélange gazeux, déterminée selon la formule de Laplace; nous pouvons donc énoncer la proposition suivante :

En un système, susceptible de fournir une combinaison endothermique et dont l'état est un faux équilibre limite, l'onde de combinaison se propage avec une vitesse inférieure à la valeur limite de la vitesse avec laquelle le son se propage dans le système pris à l'état de faux équilibre.

Traitons maintenant le cas d'une *combinaison exothermique* et distinguons divers cas :

1er Cas. — *L'état d'équilibre limite du système est représenté par un point situé au delà du point* M *sur la courbe* fMf' (*fig.* 17).

L'inégalité (208ter) est alors vérifiée, en sorte que l'on a

$$\mathfrak{v} < \sqrt{\omega^2 \frac{C}{c}\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \omega^2}}.$$

La vitesse de propagation de l'onde de combinaison est inférieure à la valeur limite de la vitesse du son; elle tend vers cette valeur limite lorsque le point figuratif de l'état de faux équilibre limite tend vers le point M.

La dernière partie de cette proposition résulte de l'égalité (208).

2e Cas. — *L'état d'équilibre limite du système est représenté par un point situé entre* M *et* ε *sur la ligne* ff'.

Les inégalités (207) et (208bis), qui sont alors vérifiées, donnent

$$\mathfrak{v} > \sqrt{\omega^2 \frac{C}{c} \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega^2}}.$$

L'onde de combinaison se propage avec une vitesse supérieure à la valeur limite de la vitesse du son; ces deux vitesses partent d'une même valeur lorsque le point figuratif f de l'état initial part du point M; *la vitesse de l'onde de combinaison croît au delà de toute limite lorsque ce point figuratif tend vers le point* ε.

La dernière partie de cette proposition résulte de l'égalité (210).

3ᵉ Cas. — *L'état d'équilibre limite du système est représenté par un point situé entre f et* ε *sur la ligne ff'; ce point est voisin du point* ε.

Le point figuratif étant situé entre f et ε, l'inégalité (209) est vérifiée; d'ailleurs, le premier membre de cette inégalité, nul lorsque le point figuratif est au point ε, a une très petite valeur absolue lorsque le point figuratif est voisin de ε; la quantité

$$\frac{1}{1 - \frac{r_\alpha}{c} \frac{\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha \partial T} - \frac{\partial \Gamma}{\partial T}}{\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha^2} - \frac{\partial \Gamma}{\partial \alpha}}}$$

est alors une quantité négative qui a une très grande valeur absolue; l'égalité (206) nous donne pour $\left(-\frac{dP}{d\omega}\right)$ une valeur négative; l'égalité (193) nous apprend que *la vitesse de l'onde de combinaison est imaginaire.*

Ce résultat qui, au point de vue physique, constitue une absurdité, nous apprend que l'hypothèse qui a été notre point de départ est, dans ce cas, inadmissible; on ne peut, à aucun instant, tracer une surface qui sépare une partie du système encore en équilibre d'une autre partie du système où la

réaction chimique se produit; dès l'ébranlement initial, la combinaison commence à se produire dans toute l'étendue du système, si grande soit-elle.

4[e] CAS. — *Si le point figuratif pouvait s'éloigner suffisamment du point* ε *sur l'arc* εf, *il pourrait arriver que, pour une position de ce point, la vitesse de combinaison soit nulle; ensuite, elle deviendrait réelle, et inférieure non seulement à la valeur limite de la vitesse du son, mais à* $\sqrt{\omega^2 \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega^2}}$, *qui est cette valeur selon la formule de Newton.*

Nous allons étudier maintenant le *cas où la combinaison se produit avec variation de volume.* Nous ne supposerons donc plus l'égalité (204); toutefois, faute de renseignements suffisants sur la valeur de $\frac{\partial \Gamma}{\partial \omega}$, nous continuerons à supposer que *cette quantité est négligeable.* Une transformation analogue à celle qui, de l'égalité (205), a tiré l'égalité (206), nous permettra de transformer l'égalité (202) en la suivante :

$$(211) \qquad \frac{dP}{d\omega} = \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega^2}\left[1 - \frac{r_\omega}{r_\alpha}\frac{\dfrac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega \partial \alpha}}{\dfrac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega^2}} + \left(\frac{C-c}{c} - \frac{r_\omega}{r_\alpha}\frac{\dfrac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega \partial \alpha}}{\dfrac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega^2}}\right)\frac{1 - \dfrac{r_\alpha}{r_\omega}\dfrac{\dfrac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega \partial \alpha}}{\dfrac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha^2} - \dfrac{\partial \Gamma}{\partial \alpha}}}{1 - \dfrac{r_\alpha}{c}\dfrac{\dfrac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha \partial T} - \dfrac{\partial \Gamma}{\partial T}}{\dfrac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha^2} - \dfrac{\partial \Gamma}{\partial \alpha}}}\right].$$

Nous avons, d'après la première égalité (197),

$$r_\omega = -\frac{T}{E}\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega \partial T}.$$

D'ailleurs, si l'on élevait la température de dT en mainte-

nant constantes la composition α et la pression P, le volume spécifique varierait de $d\omega$ et l'on aurait, d'après l'égalité (194),

$$\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega^2} d\omega + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega \partial T} dT = 0.$$

Si donc le système de composition constante, maintenu sous pression constante, se dilate par une élévation de température, l'égalité précédente, jointe à l'égalité (203), nous apprend que l'on a

$$\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega \partial T} < 0$$

et, par conséquent,

$$r_\omega > 0.$$

Cela posé, voyons ce que donne l'égalité (211) dans le *cas où l'on a*

(212) $$r_\alpha \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega \partial \alpha} < 0.$$

Cette inégalité est vérifiée pour deux catégories de réactions :

1° *Combinaisons exothermiques* ($r_\alpha < 0$) *accompagnées d'une contraction* $\left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega \partial \alpha} > 0\right)$;

2° *Combinaisons endothermiques* ($r_\alpha > 0$) *accompagnées d'une dilatation* $\left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega \partial \alpha} < 0\right)$.

Le second cas n'est point réalisé dans les systèmes entièrement gazeux qu'étudie la chimie.

Dans ce cas, on voit facilement que $\left(-\frac{dP}{d\omega}\right)$ est négatif lorsque le point figuratif se trouve sur l'arc $f\varepsilon$, au voisinage du point ε; que $\left(-\frac{dP}{d\omega}\right)$ est infini au point ε; que, lorsque le point figuratif est situé sur l'arc $\varepsilon M f'$, $\left(-\frac{dP}{d\omega}\right)$ est positif et a une plus grande valeur que si la combinaison n'était accompagnée d'aucune variation de volume.

Ainsi : *Dans le cas où l'inégalité* (212) *est vérifiée, la vitesse de propagation de l'onde de combinaison demeure réelle dans les mêmes conditions que si la combinaison n'entrai-*

nait aucune variation de volume, mais elle est plus grande que si la combinaison avait lieu sans variation de volume.

La discussion ne peut plus être menée avec la même simplicité dans le *cas où l'on a*

$$(212^{bis}) \qquad r_\alpha \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega \partial \alpha} > 0,$$

cas qui se présente en deux circonstances :

1° *Combinaisons endothermiques* ($r_\alpha > 0$) *accompagnées d'une contraction* $\left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega \partial \alpha} > 0\right)$;

2° *Combinaisons exothermiques* ($r_\alpha < 0$) *accompagnées d'une dilatation* $\left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega \partial \alpha} < 0\right)$.

Le second cas ne se présente pas dans l'étude chimique des systèmes entièrement gazeux.

Nous ne poursuivrons cette discussion que dans l'hypothèse où $\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega \partial \alpha}$ *a une petite valeur absolue.*

L'égalité (211) nous montre alors que *les circonstances où la vitesse de propagation de l'onde de combinaison est réelle ou imaginaire sont les mêmes que si la combinaison avait lieu sans variation de volume; mais, lorsque cette vitesse est réelle, elle est plus petite dans le premier cas que dans le second.*

Nous avons supposé, dans tout ce qui précède, que nous avions affaire à une combinaison; des considérations analogues s'étendent évidemment à la propagation d'une décomposition.

Dans la comparaison de l'expérience avec la théorie précédente, il ne faut pas oublier que celle-ci repose sur un certain nombre d'hypothèses qui peuvent fort bien n'être pas réalisées.

En premier lieu, elle suppose la viscosité négligeable, alors que, dans beaucoup de réactions, celle-ci a une valeur notable; elle néglige également l'influence de la densité sur le terme relatif au frottement, bien que l'on n'ait aucune donnée expérimentale touchant cette influence.

En second lieu, elle suppose que l'état d'équilibre du système

où va se faire la propagation est infiniment voisin d'un faux équilibre limite; il serait, en général, bien difficile de réaliser cette condition.

Elle suppose, en troisième lieu, la propagation assez rapide pour que l'on puisse négliger la diffusion et regarder comme adiabatique la modification qui se produit en chaque élément de volume; c'est là une condition limite, qui n'est jamais réalisée rigoureusement et qui, dans beaucoup de cas, ne l'est même pas approximativement.

Les expériences sur la question qui nous occupe sont d'ailleurs peu nombreuses; MM. Berthelot et Vieille (¹) ont constaté, en certains mélanges gazeux détonants, la formation d'une onde de combinaison, qu'ils ont nommée l'*onde explosive*, onde dont la vitesse de propagation surpassait de beaucoup la vitesse du son dans le mélange gazeux considéré. Cette vitesse atteint 2800 mètres par seconde dans un mélange d'oxygène et d'hydrogène.

Auparavant, les artilleurs autrichiens (²) avaient observé une vitesse de propagation de plus de 6000 mètres par seconde en faisant détoner un cylindre de dynamite de 67 mètres de longueur; M. le colonel Sebert avait observé des vitesses de 5000 à 7000 mètres par seconde sur le coton poudre pulvérulent et comprimé dans de longs tubes de plomb : dans ces divers cas, les conditions de continuité du milieu, supposées par la théorie précédente, ne sont point réalisées; ce n'est qu'à titre de grossière approximation que l'on peut assimiler un mélange pulvérulent à un système continu; cette assimilation ne peut cependant être évitée si l'on veut aborder la théorie des systèmes explosifs pulvérulents; le plus remarquable de ces systèmes est le mélange d'air et de poussière de houille, mélange qui est détonant, même en l'absence de tout grisou (³).

(¹) M. Berthelot et Vieille, *Comptes rendus*, t. XCIII, p. 21 (1881); t. XCIV, pp. 101, 149, 822 (1882); t. XCV, pp. 151, 199 (1882). — Berthelot, *Sur la force des matières explosives*, t. I, p. 132.

(²) M. Berthelot, *Sur la force des matières explosives*, t. I, p. 93.

(³) Th. Laurent, *Note sur l'accident de La Machine (Nièvre)* (*Annales des Mines*, 8ᵉ série, t. XIX, p. 396; 1891).

CHAPITRE VI

Frottement au contact de deux corps.

§ 1. *Équations du mouvement d'un système à liaisons.*

Lorsque, au Chapitre Ier, nous avons posé les principes généraux de la théorie du frottement, nous avons eu soin d'introduire cette restriction essentielle : ***Le système se compose d'un corps continu; ou bien, s'il présente des surfaces de discontinuité, les parties que ces surfaces séparent sont soudées ensemble.*** Il s'agit maintenant de généraliser notre théorie de telle sorte qu'elle ne soit plus entravée par cette restriction.

Prenons deux corps 1 et 2, que, tout d'abord, nous supposerons indépendants ; le lecteur verra sans peine que la théorie exposée est générale et s'étend sans peine à un nombre quelconque de corps.

Soient :

T_1, la température absolue du premier corps ;

$\alpha_1, \beta_1, \ldots, \lambda_1$, les n_1 variables normales qui le définissent ;

U_1, son énergie interne,

$\mathfrak{F}_1$, son potentiel thermodynamique interne.

Soient, de même ;

T_2, la température absolue du deuxième corps ;

$\alpha_2, \beta_2, \ldots, \lambda_2$, les n_2 variables normales qui le définissent ;

U_2, son énergie interne,

$\mathfrak{F}_2$, son potentiel thermodynamique interne.

Le système formé par l'ensemble des deux corps a pour énergie interne

$$U = U_1 + U_2 + \Psi$$

et pour potentiel thermodynamique interne

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}_1 + \mathcal{F}_2 + E\Psi,$$

Ψ étant une fonction de $\alpha_1, \beta_1, \ldots, \lambda_1, \alpha_2, \beta_2, \ldots, \lambda_2$, qui ne dépend pas de T_1, T_2.

Soient

$$\delta a_1, \delta b_1, \ldots, \delta l_1, \delta m_1, \ldots, \delta n_1,$$

les n_1 modifications virtuelles principales et

$$a_1' dt, \quad b_1' dt, \ldots, l_1' dt, \quad m_1' dt, \ldots, n_1' dt,$$

les n_1 modifications réelles principales du corps 1; parmi ces modifications, il en est un certain nombre, qui ne peut être inférieur à six, qui ne correspondent à aucun frottement; ce sont les modifications virtuelles

$$\delta m_1, \ldots, \delta n_1$$

et les modifications réelles

$$m_1' dt, \ldots, n_1' dt.$$

Soient, de même,

$$\delta a_2, \delta b_2, \ldots, \delta l_2, \delta m_2, \ldots, \delta n_2,$$

les n_2 modifications virtuelles principales et

$$a_2' dt, \quad b_2' dt, \ldots, l_2' dt, \quad m_2' dt, \ldots, n_2' dt,$$

les n_2 modifications réelles principales du système 2; parmi ces modifications, il en est un certain nombre, égal au moins à six, qui ne correspondent à aucun frottement: ce sont les modifications virtuelles

$$\delta m_2, \ldots, \delta n_2$$

et les modifications réelles

$$m_2' dt, \ldots, n_2' dt.$$

Le travail virtuel des actions extérieures appliquées au système 1 peut s'écrire

$$(\mathcal{A}_1 + \mathcal{A}_1')\,\delta a_1 + \ldots + (\mathcal{L}_1 + \mathcal{L}_1')\,\delta l_1 + \ldots + (\mathcal{N}_1 + \mathcal{N}_1')\,\delta n_1.$$

Le travail virtuel des actions extérieures appliquées au système 2 peut s'écrire

$$(\mathcal{A}_2 + \mathcal{A}'_2)\,\delta a_2 + \ldots + (\mathcal{L}_2 + \mathcal{L}'_2)\,\delta l_2 + \ldots + (\mathcal{N}_2 + \mathcal{N}'_2)\,\delta n_2,$$

$\mathcal{A}'_1, \ldots, \mathcal{N}'_1, \mathcal{A}'_2, \ldots, \mathcal{N}'_2$ sont définies par l'identité

$$\begin{aligned}&\mathcal{A}'_1\delta a_1 + \ldots + \mathcal{L}'_1\delta l_1 + \mathcal{M}'_1\delta m_1 + \ldots + \mathcal{N}'_1\delta n_1\\ &+ \mathcal{A}'_2\delta a_2 + \ldots + \mathcal{L}'_2\delta l_2 + \mathcal{M}'_2\delta m_2 + \ldots + \mathcal{N}'_2\delta n_2 = -\,E d\Psi.\end{aligned}$$

L'expression

$$\begin{aligned}&\mathcal{A}_1\delta a_1 + \ldots + \mathcal{L}_1\delta l_1 + \mathcal{M}_1\delta m_1 + \ldots + \mathcal{N}_1\delta n_1\\ &+ \mathcal{A}_2\delta a_2 + \ldots + \mathcal{L}_2\delta l_2 + \mathcal{M}_2\delta m_2 + \ldots + \mathcal{N}_2\delta n_2\end{aligned}$$

représente alors le travail virtuel des actions extérieures au système formé par l'ensemble des corps 1 et 2.

Les équations du mouvement du corps 1 sont

$$(213)\quad \left\{\begin{aligned}&\mathcal{A}_1 + \mathcal{A}'_1 - \Phi^1_{a_1} + J_{a_1} + \varphi_{a_1} + g_{a_1}\frac{a'_1}{|a'_1|} = 0,\\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\ &\mathcal{L}_1 + \mathcal{L}'_1 - \Phi^1_{l_1} + J_{l_1} + \varphi_{l_1} + g_{l_1}\frac{l'_1}{|l'_1|} = 0,\\ &\mathcal{M}_1 + \mathcal{M}'_1 - \Phi^1_{m_1} + J_{m_1} + \varphi_{m_1} = 0,\\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\ &\mathcal{N}_1 + \mathcal{N}'_1 - \Phi^1_{n_1} + J_{n_1} + \varphi_{n_1} = 0,\end{aligned}\right.$$

les quantités $\Phi^1_{a_1}, \ldots, \Phi^1_{l_1}, \ldots$. se formant aux dépens de la fonction $\mathcal{F}_1$ de la même manière que les fonctions $\Phi_a, \ldots, \Phi_l$, qui figurent dans les égalités (93) se forment aux dépens de $\mathcal{F}$. g_{a_1} est une fonction de $\alpha_1, \beta_1, \ldots, \lambda_1, T_1$,

de $a'_1, b'_1, \ldots, l'_1, m'_1, \ldots, n'_1$,

enfin de $(\mathcal{A}_1 + \mathcal{A}'_1), \ldots, (\mathcal{N}_1 + \mathcal{N}'_1)$.

De même, g_{l_1} est une fonction de $\alpha_1, \beta_1, \ldots, \lambda_1, T_1$,

de $a'_1, \ldots, l'_1, m'_1, \ldots, n'_1$,

enfin de $(\mathcal{A}_1 + \mathcal{A}'_1), \ldots, (\mathcal{N}_1 + \mathcal{N}'_1)$

Les équations du mouvement du corps 2 sont, avec des notations analogues,

$$
(213^{bis})\quad
\begin{cases}
\mathcal{A}_2 + \mathcal{A}'_2 - \Phi^2_{a_2} + \mathrm{J}_{a_2} + \varphi_{a_2} + g_{a_2}\dfrac{a'_2}{|a'_2|} = 0,\\
\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\\
\mathcal{L}_2 + \mathcal{L}'_2 - \Phi^2_{l_2} + \mathrm{J}_{l_2} + \varphi_{l_2} + g_{l_2}\dfrac{l'_2}{|l'_2|} = 0,\\
\mathcal{M}_2 + \mathcal{M}'_2 - \Phi^2_{m_2} + \mathrm{J}_{m_2} + \varphi_{m_2} = 0,\\
\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\\
\mathcal{N}_2 + \mathcal{N}'_2 - \Phi^2_{n_2} + \mathrm{J}_{n_2} + \varphi_{n_2} = 0.
\end{cases}
$$

Supposons, maintenant, que les corps 1 et 2, au lieu de demeurer indépendants, viennent se toucher; les contacts établis correspondent à certaines liaisons, que nous supposerons bilatérales, et qu'expriment les égalités

$$
(214)\quad
\begin{cases}
\mathrm{A}_1\delta\alpha_1 + \dots + \mathrm{L}_1\delta\lambda_1 + \mathrm{A}_2\delta\alpha_2 + \dots + \mathrm{L}_2\delta\lambda_2 = 0,\\
\mathrm{A}'_1\delta\alpha_1 + \dots + \mathrm{L}'_1\delta\lambda_1 + \mathrm{A}_2\delta\alpha_2 + \dots + \mathrm{L}'_2\delta\lambda_2 = 0,\\
\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots
\end{cases}
$$

Nous admettrons que, *dans le système complexe ainsi formé, il existe* $(n_1 + n_2)$ *modifications virtuelles principales composées :*

1° *Des modifications virtuelles* $\delta a_1, \dots, \delta l_1, \delta a_2, \dots, \delta l_2$, *qui sont relatives aux corps* 1 *et* 2 *pris isolément, et, pour lesquelles, le frottement n'est pas nul ;*

2° *De fonctions linéaires et homogènes* $\delta p, \dots, \delta q, \delta r, \dots, \delta s$, *des quantités* $\delta m_1, \dots, \delta n_1, \delta m_2, \dots, \delta n_2$, *fonctions dont les coefficients dépendent de* $\alpha_1, \dots, \lambda_1, \alpha_2, \dots, \lambda_2$, *et dont le nombre est égal à celui des modifications* $\delta m_1, \dots, \delta n_1, \delta m_2, \dots, \delta n_2$. (Ce nombre ne peut être inférieur à 12.)

A ces modifications virtuelles principales correspondent des modifications réelles principales

$$
a'_1 dt, \dots, l'_1 dt, a'_2 dt, \dots, l'_2 dt,
$$
$$
p' dt, \dots, q' dt, r' dt, \dots, s' dt.
$$

Moyennant l'emploi de ces modifications virtuelles principales, les conditions de liaison (214) peuvent s'écrire :

$$(215) \left\{ \begin{array}{l} \mathfrak{a}_1 \delta a_1 + \ldots + \mathfrak{l}_1 \delta l_1 + \mathfrak{a}_2 \delta l_2 + \ldots + \mathfrak{l}_2 \delta l_2 \\ + \mathfrak{p} \delta p \;+ \ldots + \mathfrak{q} \delta q \;+ \mathfrak{r} \delta r \;+ \ldots + \mathfrak{s} \delta s \;= 0, \\ \mathfrak{a}'_1 \delta a_1 + \ldots + \mathfrak{l}'_1 \delta l_1 + \mathfrak{a}'_2 \delta l_2 + \ldots + \mathfrak{l}'_2 \delta l_2 \\ + \mathfrak{p}' \delta p \;+ \ldots + \mathfrak{q}' \delta q + \mathfrak{r}' \delta r \;+ \ldots + \mathfrak{s}' \delta s \;= 0, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{array} \right.$$

Nous admettrons que, pour toutes les modifications virtuelles qui vérifient les conditions (215), *on a, à chaque instant du mouvement du système complexe, l'égalité suivante :*

$$(216) \quad \begin{array}{l} \left(\mathcal{A}_1 - \Phi_{a_1} + J_{a_1} + \varphi_{a_1} + G_{a_1} \frac{a'_1}{|a'_1|}\right) \delta a_1 \\ + \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ + \left(\mathcal{L}_2 - \Phi_{l_2} + J_{l_2} + \varphi_{l_2} + G_{l_2} \frac{l'_2}{|l'_2|}\right) \delta l_2 \\ + \left(\mathcal{P} - \Phi_p + J_p + \varphi_p + G_p \frac{p'}{|p'|}\right) \delta p \\ + \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ + \left(\mathcal{Q} - \Phi_q + J_q + \varphi_q + G_q \frac{q'}{|q'|}\right) \delta q \\ + (\mathcal{R} - \Phi_r + J_r + \varphi_r) \delta r \\ + \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ + (\mathcal{S} - \Phi_s + J_s + \varphi_s) \delta s \qquad\qquad = 0. \end{array}$$

Dans cette égalité, $\mathcal{A}_1, \ldots, \mathcal{L}_2, J_{a_1}, \ldots, J_{l_2}, \varphi_{a_1}, \ldots, \varphi_{l_2}$ ont les mêmes expressions que dans les égalités (213) et (213 *bis*). Φ_{a_1} se forme aux dépens de $\mathcal{F} = \mathcal{F}_1 + \mathcal{F}_2 + E\Psi$ comme $\Phi^1_{a_1}$ se forme aux dépens de $\mathcal{F}_1$; en sorte que l'on a

$$(217) \qquad \Phi_{a_1} = \Phi^1_{a_1} - \mathcal{A}'_1.$$

De même, Φ_{l_2} se forme aux dépens de $\mathcal{F}$ comme $\Phi^2_{l_2}$ se forme aux dépens de $\mathcal{F}_2$; en sorte que l'on a

$$(217^{bis}) \qquad \Phi_{l_2} = \Phi^2_{l_2} - \mathcal{L}'_2.$$

On a ensuite

$$(218)\quad \begin{aligned}&\mathfrak{P}\delta p + \ldots + \mathfrak{Q}\delta q + \mathfrak{R}\delta r + \ldots + \mathfrak{S}\delta s \\ &= \mathfrak{M}_1\delta m_1 + \ldots + \mathfrak{N}_1\delta n_1 + \mathfrak{M}_2\delta m_2 + \ldots + \mathfrak{N}_2\delta n_2\end{aligned}$$

et

$$(219)\quad \begin{aligned}&\Phi_p\delta p + \ldots + \Phi_q\delta q + \Phi_r\delta r + \ldots + \Phi_s\delta s \\ &= \Phi^1_{m_1}\delta m_1 + \ldots + \Phi^1_{n_1}\delta n_1 + \Phi^2_{m_2}\delta m_2 + \ldots + \Phi^2_{n_2}\delta n_2 \\ &- \mathfrak{M}'_1\delta m_1 - \ldots - \mathfrak{N}'_1\delta n_1 - \mathfrak{M}'_2\delta m_2 - \ldots - \mathfrak{N}'_2\delta n_2.\end{aligned}$$

On a également

$$(220)\quad \begin{aligned}&J_p\delta p + \ldots + J_q\delta q + J_r\delta r + \ldots + J_s\delta s \\ &= J_{m_1}\delta m_1 + \ldots + J_{n_1}\delta n_1 + J_{m_2}\delta m_2 + \ldots + J_{n_2}\delta n_2\end{aligned}$$

et

$$(221)\quad \begin{aligned}&\varphi_p\delta p + \ldots + \varphi_q\delta q + \varphi_r\delta r + \ldots + \varphi_s\delta s \\ &= \varphi_{m_1}\delta m_1 + \ldots + \varphi_{n_1}\delta n_1 + \varphi_{m_2}\delta m_2 + \ldots + \varphi_{n_2}\delta n_2.\end{aligned}$$

Les fonctions G dépendent de

$$(222)\quad \left\{\begin{array}{lllll} \alpha_1, & \ldots, & \lambda_1, T_1, & \alpha_2, & \ldots, \lambda_2, T_2, \\ a'_1, & \ldots, & l'_1, & a'_2, & \ldots, l'_2, \\ p', & \ldots, & q', & r', & \ldots, s', \\ \mathfrak{A}_1, & \ldots, & \mathfrak{L}_1, & \mathfrak{A}_2, & \ldots, \mathfrak{L}_2, \\ \mathfrak{P}, & \ldots, & \mathfrak{Q}, & \mathfrak{R}, & \ldots, \mathfrak{S}. \end{array}\right.$$

Elles tendent vers des limites finies lorsque

$$a'_1, \ldots, l'_2, p', \ldots, q', r', \ldots, s'$$

tendent vers 0.

Elles sont toutes essentiellement négatives.

Les modifications virtuelles principales $\delta r, \ldots, \delta s$ pour lesquelles les fonctions G sont identiquement nulles, c'est-à-dire pour lesquelles *il n'y a pas de frottement,* peuvent être plus ou moins nombreuses; mais leur nombre ne peut être inférieur à 6; parmi elles, en effet, se trouvent forcément six modifications qui déterminent un changement de position absolue dans l'espace du système formé par l'ensemble des corps 1 et 2, sans changement d'état et sans changement de situation relative de ses diverses parties.

L'équation (216) en $\delta a_1, \ldots, \delta s$ doit avoir lieu, non pas identiquement, mais en vertu des égalités (215). Dès lors, on peut trouver des facteurs $\Pi, \Pi', \ldots$, en nombre égal à celui des égalités (215), fonctions de

$$\begin{array}{l} \alpha_1, \ldots, \lambda_1, \alpha_2, \ldots, \lambda_2, \\ a'_1, \ldots, l'_1, a'_2, \ldots, l'_2, p', \ldots, q', r', \ldots, s', \\ \mathcal{A}_1, \ldots, \mathcal{L}_1, \mathcal{A}_2, \ldots, \mathcal{L}_2, \mathfrak{L}, \ldots, \mathfrak{Q}, \mathfrak{R}, \ldots, \mathfrak{S}, \end{array}$$

tels que l'on ait

$$(223) \left\{ \begin{array}{l} \mathcal{A}_1 + \Pi\mathfrak{a}_1 + \Pi'\mathfrak{a}'_1 + \ldots - \Phi_{a_1} + \mathrm{J}_{a_1} + \varphi_{a_1} + \mathrm{G}_{a_1}\dfrac{a'_1}{|a'_1|} = 0, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \mathcal{L}_2 + \Pi\mathfrak{l}_2 + \Pi'\mathfrak{l}'_2 + \ldots - \Phi_{l_2} + \mathrm{J}_{l_2} + \varphi_{l_2} + \mathrm{G}_{l_2}\dfrac{l'_2}{|l'_2|} = 0, \\ \mathfrak{L} + \Pi\mathfrak{p} + \Pi'\mathfrak{p}' + \ldots - \Phi_p + \mathrm{J}_p + \varphi_p + \mathrm{G}_p\dfrac{|p'|}{p'} = 0, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \mathfrak{Q} + \Pi\mathfrak{q} + \Pi'\mathfrak{q}' + \ldots - \Phi_q + \mathrm{J}_q + \varphi_q + \mathrm{G}_q\dfrac{q'}{|q'|} = 0, \\ \mathfrak{R} + \Pi\mathfrak{r} + \Pi'\mathfrak{r}' + \ldots - \Phi_r + \mathrm{J}_r + \varphi_r = 0, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \mathfrak{S} + \Pi\mathfrak{s} + \Pi'\mathfrak{s}' + \ldots - \Phi_s + \mathrm{J}_s + \varphi_s = 0. \end{array} \right.$$

Ces équations, jointes aux relations (215), constituent les équations du mouvement du système.

Toutefois, il faut remarquer que, bien que les fonctions G dépendent des variables inscrites au tableau (222), leur expression en fonction de ces variables n'est pas explicitement donnée, en général.

Observons à cet égard que

$$\delta p, \ldots, \delta q, \delta r, \ldots, \delta s$$

étant des fonctions linéaires et homogènes de

$$\delta m_1, \ldots, \delta n_1, \delta m_2, \ldots, \delta n_2,$$

nous pourrons écrire les identités

$$
(224)\quad \left\{
\begin{aligned}
& \mathfrak{p}\delta p + \dots + \mathfrak{q}\delta q + \mathfrak{r}\delta r + \dots + \mathfrak{s}\delta s \\
& = \mathfrak{m}_1\delta m_1 + \dots + \mathfrak{n}_1\delta n_1 + \mathfrak{m}_2\delta m_2 + \dots + \mathfrak{n}_2\delta n_2, \\
& \mathfrak{p}'\delta p + \dots + \mathfrak{q}'\delta q + \mathfrak{r}'\delta r + \dots + \mathfrak{s}'\delta s \\
& = \mathfrak{m}_1'\delta m_1 + \dots + \mathfrak{n}_1'\delta n_1 + \mathfrak{m}_2'\delta m_2 + \dots + \mathfrak{n}_2'\delta n_2, \\
& \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots
\end{aligned}
\right.
$$

Cela posé, les fonctions $G_{a_1}, \dots, G_{l_1}$ s'obtiennent en prenant respectivement les fonctions $g_{a_1}, \dots, g_{l_1}$, qui dépendent de

$$
\begin{gathered}
\alpha_1, \dots, \lambda_1, T_1, \\
a_1', \dots, l_1', m_1', \dots, n_1', \\
(\mathcal{A}_1 + \mathcal{A}_1'), \dots, (\mathcal{L}_1 + \mathcal{L}_1'), (\mathcal{M}_1 + \mathcal{M}_1'), \dots, (\mathcal{N}_1 + \mathcal{N}_1')
\end{gathered}
$$

et en y remplaçant $\mathcal{A}_1, \dots, \mathcal{L}_1, \mathcal{M}_1, \dots, \mathcal{N}_1$ respectivement par

$$
\begin{gathered}
\mathcal{A}_1 + \Pi\mathfrak{a}_1 + \Pi'\mathfrak{a}_1' + \dots; \\
\dots\dots\dots\dots\dots\dots \\
\mathcal{L}_1 + \Pi\mathfrak{l}_1 + \Pi'\mathfrak{l}_1' + \dots, \\
\mathcal{M}_1 + \Pi\mathfrak{m}_1 + \Pi'\mathfrak{m}_1' + \dots; \\
\dots\dots\dots\dots\dots\dots \\
\mathcal{N}_1 + \Pi\mathfrak{n}_1 + \Pi'\mathfrak{n}_1' + \dots.
\end{gathered}
$$

Les fonctions $G_{a_2}, \dots, G_{l_2}$ se forment d'une manière analogue au moyen des fonctions $g_{a_2}, \dots, g_{l_2}$.

Quant aux fonctions $G_p, \dots, G_q$, elles ne dépendent de $\mathcal{A}_1, \dots, \mathcal{L}_2, \mathcal{L}, \dots, \mathcal{Q}, \mathcal{R}, \dots, \mathcal{S}$, que par l'intermédiaire de $\Pi, \Pi', \dots$.

Enfin, les quantités $\delta p, \dots, \delta q$ ne dépendent que des déplacements virtuels qu'éprouvent, les unes par rapport aux autres, les parties des corps 1 et 2, qui sont infiniment voisines des contacts auxquels correspondent les liaisons (214) ou (215).

Supposons que, dans un système renfermant certains contacts, on établisse de nouveaux contacts, entraînant certaines équations de liaison; nous admettrons que l'on passe des équations du mouvement du système avant ces contacts aux équations du mouvement après ces contacts, par un procédé semblable à celui qui nous a permis de passer

de l'étude d'un système exempt de liaison, à l'étude d'un système astreint à des liaisons.

Comme les diverses liaisons exprimées par les équations (214) ou (215) peuvent être censées introduites les unes après les autres dans le système, le postulat précédent entraîne évidemment la conséquence suivante :

Les modifications virtuelles principales $\delta p, \ldots, \delta q$ se partagent en plusieurs groupes, relatifs aux diverses liaisons.

Le premier groupe $\delta\varpi, \ldots, \delta\rho$ est relatif à la liaison qu'exprime la première égalité (215) : le second groupe $\delta\varpi', \ldots, \delta\rho'$ est relatif à la liaison qu'exprime la deuxième égalité (215), etc.

Les modifications $\delta\varpi, \ldots, \delta\rho$ dépendent uniquement des déplacements virtuels qu'éprouvent, les unes par rapport aux autres, les parties des corps 1 et 2 qui sont infiniment voisines des contacts auxquels correspond la liaison exprimée par la première équation (215).

Les fonctions $G_\omega, \ldots, G_\rho$, relatives aux modifications $\delta\omega, \ldots, \delta\rho$ ne dépendent de $\mathcal{A}_2, \ldots, \mathcal{L}_2, \mathcal{L}, \ldots, \mathcal{Q}, \mathcal{R}, \ldots, \mathcal{S}$ que par l'intermédiaire de la quantité Π.

§ 2. *Étude thermique du système précédent.*

δp est une fonction linéaire et homogène de $\delta m_1 \ldots, \delta n_1, \delta m_2, \ldots, \delta n_2$; posons

$$\delta p = \delta p_1 + \delta p_2 \tag{225}$$

avec

$$\begin{cases} \delta p_1 = P_1 \delta m_1 + \ldots + P'_1 \delta n_1, \\ \delta p_2 = P_2 \delta m_2 + \ldots + P'_2 \delta n_2. \end{cases} \tag{226}$$

Considérons le potentiel thermodynamique interne du système :

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}_1 + \mathcal{F}_2 + E\Psi.$$

Remarquons que les modifications virtuelles principales $\delta m_1, \ldots, \delta n_1$ ne font pas varier $\mathcal{F}_2$, tandis que les modifications virtuelles principales $\delta m_2, \ldots, \delta n_2$ ne font pas varier $\mathcal{F}_1$; soient $\Phi^1_{p_1}$, Θ_{p_1} des expressions qui se forment au moyen de $\mathcal{F}_1, \Psi$ et

des coefficients de δp ; soient, de même, $\Phi^2_{p_2}$, Θ_{p_2} des expressions qui se forment d'une manière analogue au moyen de $\mathcal{F}_2$, Ψ et des coefficients de δp_2 ; nous aurons évidemment

$$(227) \qquad \Phi_p \delta p = \Phi^1_{p_1} \delta p_1 + \Phi^2_{p_2} \delta p_2 + \mathrm{E}(\Theta_{p_1} \delta p_1 + \Theta_{p_2} \delta p_2)$$

ou, en posant

$$(228) \qquad \begin{cases} \mathrm{E}\Theta_{p_1} = -\mathfrak{L}'_1, \\ \mathrm{E}\Theta_{p_2} = -\mathfrak{L}'_2, \end{cases}$$

$$(229) \qquad \Phi_p \delta p = \Phi^1_{p_1} \delta p_1 + \Phi^2_{p_2} \delta p_2 - \mathfrak{L}'_1 \delta p_1 - \mathfrak{L}'_2 \delta p_2.$$

L'égalité

$$\mathrm{U} = \mathrm{U}_1 + \mathrm{U}_2 + \Psi,$$

qui définit l'énergie interne du système, donne, en désignant par u_p, $u^1_{p_1}$, $u^2_{p_2}$ des quantités qui se déduisent des fonctions U, U_1, U_2 comme Φ_p, $\Phi^1_{p_1}$, $\Phi^2_{p_2}$ se déduisent de $\mathcal{F}$, $\mathcal{F}_1$, $\mathcal{F}_2$,

$$(230) \qquad u_p \delta p = (u^1_{p_1} + \Theta_{p_1}) \delta p_1 + (u^2_{p_2} + \Theta_{p_2}) \delta p_2.$$

Enfin, on trouve sans peine que l'on a

$$(231) \qquad \mathfrak{L} \delta p = \mathfrak{L}_1 \delta p_1 + \mathfrak{L}_2 \delta p_2,$$

$$(232) \qquad \mathrm{J}_p \delta p = \mathrm{J}^1_{p_1} \delta p_1 + \mathrm{J}^2_{p_2} \delta p_2.$$

Des considérations analogues s'étendent à toutes les variations principales $\delta p, \ldots, \delta q, \delta r, \ldots, \delta s$.

Il nous est possible, maintenant, de définir ce que nous devons entendre par *quantité de chaleur dégagée par le corps 1*, lorsque ce corps présente avec des corps étrangers, le corps 2 par exemple, des liaisons entraînant viscosité et frottement; dans ce cas, *la quantité de chaleur dégagée par le corps 1 dans une modification réelle ou virtuelle*

$$\delta a_1, \ldots, \delta l_1, \delta m_1, \ldots, \delta n_1, \delta \mathrm{T}_1,$$

c'est, PAR DÉFINITION, *la quantité*

$$(233) \quad d\mathrm{Q}_1 = -(\rho_{a_1} \delta a_1 + \ldots + \rho_{l_1} \delta l_1 + \rho_{p_1} \delta p_1 + \ldots + \rho_{q_1} \delta q_1 + \rho_{r_1} \delta r_1 + \ldots + \rho_{s_1} \delta s_1 + c_1 \delta \mathrm{T}_1),$$

où les coefficients $\rho_{a_1}, \ldots, \rho_{s_1}$, c_1 ont les valeurs suivantes:

$$(234)\quad \left\{\begin{array}{l} E\rho_{a_1} = Eu^1_{a_1} - J^1_{a_1} - (\mathcal{A}_1 + \mathcal{A}'_1 + \Pi\alpha_1 + \Pi'\alpha'_1 + \ldots), \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ E\rho_{l_1} = Eu^1_{l_1} - J^1_{l_1} - (\mathcal{L}_1 + \mathcal{L}'_1 + \Pi\mathfrak{l}_1 + \Pi'\mathfrak{l}'_1 + \ldots), \\ E\rho_{p_1} = Eu^1_{p_1} - J^1_{p_1} - (\mathcal{L}_1 + \mathcal{L}'_1 + \Pi\mathfrak{p} + \Pi'\mathfrak{p}' + \ldots), \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ E\rho_{s_1} = Eu^1_{s_1} - J^1_{s_1} - (\mathcal{S}_1 + \mathcal{S}'_1 + \Pi\mathfrak{s} + \Pi'\mathfrak{s}' + \ldots), \\ Ec_1 = E\dfrac{\partial U_1}{\partial T}. \end{array}\right.$$

La quantité de chaleur dQ_2, dégagée par le corps 2, s'exprimerait d'une manière analogue : on vérifierait sans peine que l'on a

$$dQ_1 + dQ_2 = dQ,$$

dQ étant la quantité de chaleur dégagée par l'ensemble des corps 1 et 2 ; cet ensemble forme un système indépendant des corps extérieurs, auquel s'applique la définition de la quantité de chaleur dégagée que nous avons donnée dans la 1re partie de notre *Commentaire aux principes de la thermodynamique*.

L'égalité

$$EU_1 = \mathcal{F}_1 - T_1 \frac{\partial \mathcal{F}_1}{\partial T_1}$$

permet d'écrire les égalités (234) sous la forme

$$(235)\quad \left\{\begin{array}{l} E\rho_{a_1} = \Phi^1_{a_1} - T_1 \dfrac{\partial \Phi^1_{a_1}}{\partial T_1} - J_{a_1} - (\mathcal{A}_1 + \mathcal{A}'_1 + \Pi\alpha_1 + \Pi'\alpha'_1 + \ldots), \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ E\rho_{s_1} = \Phi^1_{s_1} - T_1 \dfrac{\partial \Phi^1_{s_1}}{\partial T_1} - J_{s_1} - (\mathcal{S}_1 + \mathcal{S}'_1 + \Pi\mathfrak{s} + \Pi'\mathfrak{s}' + \ldots), \\ Ec_1 = \quad - T_1 \dfrac{\partial^2 \mathcal{F}_1}{\partial T_1^2}. \end{array}\right.$$

Si l'on rapproche ces égalités des égalités (233), si l'on pose

$$S_1 = -\frac{T}{E}\frac{\partial \mathcal{F}_1}{\partial T}$$

et si l'on observe que l'on a, en vertu de ces égalités,

$$\frac{\partial \Phi_{a_1}}{\partial T_1}\delta a_1 + \ldots + \frac{\partial \Phi^1_{s_1}}{\partial T_1}\delta s_1 = -E\delta S_1,$$

on aura

$$E \frac{dQ_1}{T_1} = - E\delta S_1 - \frac{\varphi_{a_1} + G_{a_1} \frac{a'_1}{|a'_1|}}{T_1} \delta a_1$$
$$- \dots\dots\dots\dots\dots$$
$$- \frac{\varphi_{l_1} + G_{l_1} \frac{l'_1}{|l'_1|}}{T_1} \delta l_1$$
$$- \frac{\Phi_{p_1} - \mathfrak{L}'_1 - \mathfrak{L}_1 - \Pi \mathfrak{p} - \Pi' \mathfrak{p}' - \dots - J_{p_1}}{T_1} \delta p_1$$
$$- \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots$$
$$- \frac{\Phi^1_{s_1} - \mathcal{S}'_1 - \mathcal{S}_1 - \Pi \mathfrak{s} - \Pi' \mathfrak{s}' - \dots - J_{s_1}}{T_1} \delta s_1.$$

La quantité $E \frac{dQ_2}{T_2}$ est susceptible d'une expression analogue ; on en déduit, en tenant compte des égalités (223), (225), (229), (231) et (232),

$$\frac{dQ_1}{T_1} + \frac{dQ_2}{T_2} + \delta(S_1 + S_2) \tag{236}$$
$$= - \frac{\varphi_{a_1} \delta a_1 + \dots + \varphi_{l_1} \delta l_1 + G_{a_1} \frac{a'_1}{|a'_1|} \delta a_1 + \dots + G_{l_1} \frac{l'_1}{|l'_1|} \delta l_1}{T_1}$$
$$- \frac{\varphi_{a_2} \delta a_2 + \dots + \varphi_{l_2} \delta l_2 + G_{a_2} \frac{a'_2}{|a'_2|} \delta a_2 + \dots + G_{l_2} \frac{l'_2}{|l'_2|} \delta l_2}{T_2}$$
$$- \frac{\varphi_p \delta p + \dots + \varphi_s \delta s + G_p \frac{p'}{|p'|} \delta p + \dots + G_q \frac{q'}{|q'|} \delta q}{\Theta}$$
$$- \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{\Theta}\right) [(\Phi^1_{p_1} - \mathfrak{L}'_1 - \mathfrak{L}_1 - \Pi \mathfrak{p}_1 - \Pi' \mathfrak{p}'_1 - \dots - J_{p_1}) \delta p_1$$
$$+ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots$$
$$+ (\Phi^1_{s_1} - \mathcal{S}'_1 - \mathcal{S}_1 - \Pi \mathfrak{s} - \Pi' \mathfrak{s}' - \dots - J_{s_1}) \delta s_1]$$
$$- \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{\Theta}\right) [(\Phi^2_{p_2} - \mathfrak{L}'_2 - \mathfrak{L}_2 - \Pi \mathfrak{p}_2 - \Pi' \mathfrak{p}'_2 - \dots - J_{p_2}) \delta p_2$$
$$+ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots$$
$$+ (\Phi^2_{s_2} - \mathcal{S}'_2 - \mathcal{S}_2 - \Pi \mathfrak{s} - \Pi' \mathfrak{s}' - \dots - J_{s_2}) \delta s_2],$$

Θ étant une température quelconque.

Cette relation est vraie aussi bien pour une modification virtuelle que pour une modification réelle; appliquons-la à une modification réelle

Dans le cas d'une modification réelle, on a

$$\delta a_1 = a'_1 dt, \ldots, \delta l_2 = l'_2 dt, \delta p = p' dt, \ldots, \delta s = s' dt.$$

On sait que l'on a

$$\begin{gathered} \varphi_a a'_1 + \ldots + \varphi_{l_1} l'_1 < 0, \\ \varphi_{a_2} a'_2 + \ldots + \varphi_{l_2} l'_2 < 0, \\ \varphi_p p' + \ldots + \varphi_s s' < 0, \\ G_{a_1} < 0, \ldots G_{l_2} < 0, \ldots, G_q < 0. \end{gathered}$$

On voit donc que les trois premiers termes du second membre de l'égalité (236) sont positifs; on peut, dès lors, transformer l'égalité (236) en une inégalité que l'on généraliserait sans peine de manière à l'étendre à un système formé d'un nombre quelconque de corps portés à des températures différentes et présentant entre eux des contacts quelconques.

Posons

$$S = S_1 + S_2 + \ldots$$

et nous aurons

$$(237) \quad \begin{aligned} &\frac{dQ_1}{T_1} + \frac{dQ_2}{T_2} + \ldots + dS \\ &+ dt \sum \left\{ \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{\Theta}\right) [(\Phi^1_{p_1} - \mathfrak{L}'_1 - \mathfrak{L}_1 - \Pi \mathfrak{p}_1 - \Pi' \mathfrak{p}'_1 - \ldots - J_{p_1}) p'_1 \right. \\ &\qquad + \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ &\qquad + (\Phi^2_{s_1} - \mathcal{S}'_1 - \mathcal{S}_1 - \Pi \mathfrak{s} - \Pi' \mathfrak{s}' - \ldots - J_{s_1}) s'_1] \\ &\quad + \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{\Theta}\right) [(\Phi^2_{p_2} - \mathfrak{L}'_2 - \mathfrak{L}_2 - \Pi \mathfrak{p} - \Pi' \mathfrak{p}' - \ldots - J_{p_2}) p'_2 \\ &\qquad + \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ &\qquad + (\Phi^2_{s_2} - \mathcal{S}'_2 - \mathcal{S}_2 - \Pi \mathfrak{s} - \Pi' \mathfrak{s}' - \ldots - J_{s_2}) s'_2] \\ &\qquad \left. + \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \right\} \\ &> 0, \end{aligned}$$

le signe $\sum$ indiquant une sommation qui s'étend à tous les contacts entre divers corps du système.

Cette inégalité, peu intéressante en elle-même, le devient lorsqu'on l'applique à un système dont la température varie d'un point à l'autre d'une manière continue; rien ne s'oppose, en effet, à ce qu'on suppose la température Θ, qui jusqu'ici est quelconque, comprise entre les deux températures T_1, T_2; lorsque ces deux températures deviennent infiniment voisines, les facteurs

$$\frac{1}{T_1} - \frac{1}{\Theta}, \quad \frac{1}{T_2} - \frac{1}{\Theta}, \quad \ldots,$$

deviennent infiniment petits, et l'inégalité (237) devient

$$dS + \sum \frac{dQ}{T} > 0, \tag{238}$$

le signe $\sum$ s'étend aux divers éléments de volume en lesquels le système est censé décomposé.

Si l'on intègre l'inégalité (238) pour un cycle fermé, on trouve l'*inégalité de Clausius :*

$$\int \sum \frac{dQ}{T} > 0. \tag{239}$$

§ 3. *Frottements de glissement, de roulement, de pivotement.*

Pour illustrer par un exemple les principes posés au § 1, nous allons étudier les lois du frottement de deux corps solides qui se touchent en un point, telles qu'elles sont généralement admises et montrer qu'elles se mettent aisément sous la forme indiquée dans ce paragraphe.

Deux corps 1 et 2, terminés l'un par la surface S_1, l'autre par la surface S_2, sont en contact au point M. Soit Π la pression de chacun des deux corps sur l'autre; comptons positivement la pression exercée sur chacun des deux corps lorsqu'elle tend à l'écarter de l'autre corps; *la pression* Π *sera nécessairement positive.*

Pour évaluer le travail élémentaire du frottement durant le temps dt, il suffit de considérer le déplacement relatif des corps 1 et 2 pendant ce temps; supposons, par exemple, le corps 1 fixe et le corps 2 mobile.

Le déplacement du corps 2 à la surface du corps 1 peut toujours se décomposer en :

1° Un glissement, par lequel le point de contact, fixe à la surface du corps 2, décrit à la surface du corps 1 un chemin élémentaire de longueur ds;

2° Un roulement, par lequel le point de contact décrit sur chacun des deux corps un chemin $d\sigma$;

3° Un pivotement, par lequel le corps 2 tourne d'un angle $d\theta$ autour de la normale commune.

Les trois quantités ds, $d\sigma$, $d\theta$, sont des fonctions linéaires et homogènes des variations subies par les variables indépendantes qui définissent la position des deux corps; ces trois quantités jouent ici le rôle de *modifications principales*.

La forme la plus simple proposée par les mécaniciens pour le travail de frottement est la suivante :

$$-\left[f\Pi\frac{\left(\frac{ds}{dt}\right)^2}{\left|\frac{ds}{dt}\right|}+\delta\Pi\frac{\left(\frac{d\sigma}{dt}\right)^2}{\left|\frac{d\sigma}{dt}\right|}+F\Pi\frac{\left(\frac{d\theta}{dt}\right)^2}{\left|\frac{d\theta}{dt}\right|}\right]dt,$$

f, δ, F, étant trois coefficients positifs qui dépendent de la nature de deux surfaces en contact au voisinage du point de contact; la constante f est le *coefficient du frottement de glissement;* la constante δ est le *coefficient du frottement de roulement;* la constante F est le *coefficient du frottement de pivotement.*

Il va sans dire qu'en général une grande part du frottement de glissement, de roulement et de pivotement doit être attribuée aux petites aspérités des surfaces en contact et aux petites déformations élastiques des corps qui se touchent; mais rien n'empêche qu'une part de ce frottement ne soit irréductible et

ne soit susceptible d'aucune autre interprétation que l'introduction, dans les équations de la dynamique, des termes que nous venons d'indiquer.

Nous ne développerons pas davantage l'étude du frottement de roulement, de glissement et de pivotement; il nous suffit d'avoir montré comment cette étude se relie à la théorie générale que nous avons esquissée dans ce travail; le lecteur soucieux de suivre les propriétés du frottement de deux corps en contact trouvera de précieux renseignements dans les écrits suivants :

H. Léauté, *Sur le frottement de pivotement* (thèse de doctorat). Toulouse, 1876.

C. Neumann, *Grundzüge der analytischen Mechanik* (*Berichte über die Verhandlungen der Königl. Sachs. Gesellschaften der Wissenschaften zu Leipzig;* 1888, p. 32).

Vierkandt, *Ueber gleitende und rollende Bewegung* (*Monatshefte für Mathematik und Physik*, t. III, p. 47; 1892).

P. Appell, *Traité de Mécanique*. Paris, 1893.

P. Painlevé, *Leçons sur l'intégration des équations différentielles de la mécanique et applications. — Leçons sur le frottement*. Paris, 1895.

J. Hadamard, *Sur les mouvements de roulement* (*Mémoires de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux*, 1894).

CONCLUSION

Si, conformément à l'habitude prise dans le développement de la thermodynamique et de la dynamique, on néglige de tenir compte de la viscosité et du frottement, on peut appliquer à toutes les modifications un théorème fondamental, le théorème de Clausius : Si l'on désigne par dQ la quantité de chaleur dégagée par un des éléments qui constituent le système, par T la température de cet élément, par S une fonction de l'état actuel du système, son *entropie*, on a l'égalité

$$\sum \frac{dQ}{T} + dS = 0,$$

le signe $\sum$ s'étendant à tous les éléments qui composent le système ; intégrée pour un cycle fermé, cette égalité devient :

$$\int \sum \frac{dQ}{T} = 0.$$

Par un éclair de génie, Clausius a reconnu que ces égalités ne pouvaient être générales ; que, pour les appliquer aux modifications réelles que la nature nous présente, il fallait les remplacer par les inégalités

$$\sum \frac{dQ}{T} + dS > 0,$$

$$\int \sum \frac{dQ}{T} > 0,$$

qui expriment sous une forme plus précise le vieil axiome de

l'impossibilité du mouvement perpétuel, point de départ des travaux de Sadi Carnot et, par là, de toute la thermodynamique moderne.

C'est à ces inégalités de Clausius que nous parvenons en effet lorsque nous cherchons à compléter les équations de la dynamique et de la thermodynamique classiques, de telle manière qu'elles fournissent une image plus complète des phénomènes naturels; dans notre *Commentaire aux principes de la thermodynamique*, et dans la première partie du présent Mémoire, nous avons systématiquement introduit la *viscosité* dans les équations générales qui régissent les transformations des corps; de ce que, dans toute modification réelle, le travail de viscosité est négatif, résultent les inégalités de Clausius.

L'introduction, dans les équations de la thermodynamique, de termes relatifs au frottement, jointe à l'hypothèse que, dans toute modification réelle, le travail de frottement est négatif, ne fait qu'accentuer encore la conséquence obtenue par l'introduction de la viscosité et confirmer les inégalités de Clausius.

Nous avons étudié ailleurs (¹) une autre catégorie de phénomènes auxquels les équations de la thermodynamique et de la dynamique classiques ne sont pas applicables : nous voulons parler des déformations élastiques permanentes, de l'hysteresis magnétique, des modifications permanentes du soufre, des effets de la trempe; les lois qui régissent ces phénomènes se conforment toutes aux inégalités de Clausius.

En quoi les termes nouveaux dont l'introduction dans les équations de la thermodynamique et de la mécanique classiques justifient les inégalités de Clausius, terme de *viscosité*, terme de *frottement*, terme d'*hysteresis*, diffèrent-ils essentiellement des termes que renfermaient déjà ces équations bien connues?

Soit un système défini par les n variables $\alpha, \beta, \ldots, \lambda$. Si nous écrivons, pour un tel système, les équations du mouve-

(¹) P. Duhem, *Sur les déformations permanentes et l'hysteresis*. Trois mémoires présentés à l'Académie de Belgique (Mémoires présentés par divers savants étrangers et Mémoires couronnés de l'Académie de Belgique, t. LIV).

ment en négligeant la viscosité, le frottement et l'hysteresis, nous obtiendrons les équations suivantes :

$$(240)\quad \left\{\begin{array}{l} A - \dfrac{\partial(\mathfrak{F} - \mathfrak{T})}{\partial \alpha} - \dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \alpha'} = 0, \\ B - \dfrac{\partial(\mathfrak{F} - \mathfrak{T})}{\partial \beta} - \dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \beta'} = 0, \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ L - \dfrac{\partial(\mathfrak{F} - \mathfrak{T})}{\partial \lambda} - \dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \lambda'} = 0, \end{array}\right.$$

qui sont du type créé par Lagrange, et auxquelles il faut joindre la loi des variations de la température.

Ces équations possèdent une propriété remarquable, qui découle de cette autre propriété de la force vive $\mathfrak{T}$ d'être une forme quadratique en $\frac{d\alpha}{dt}, \frac{d\beta}{dt}, \dots, \frac{d\lambda}{dt}$.

Prenons, en premier lieu, le système dans des conditions où les actions extérieures, les variables qui fixent l'état du système, la température et les vitesses $\frac{d\alpha}{dt}, \frac{d\beta}{dt}, \dots, \frac{d\lambda}{dt}$ ont certaines valeurs

$$A, B, \dots, L,$$
$$\alpha, \beta, \dots, \lambda, T,$$
$$\alpha', \beta', \dots, \lambda';$$

$\frac{d^2\alpha}{dt^2}, \frac{d^2\beta}{dt^2}, \dots, \frac{d^2\lambda}{dt^2}$ auront certaines valeurs.

Prenons, en second lieu, le système dans des conditions où les actions extérieures, les variables qui fixent l'état du système et la température ont les mêmes valeurs

$$A, B, \dots, L,$$
$$\alpha, \beta, \dots, \lambda, T$$

que dans le cas précédent, tandis que les vitesses

$$\frac{d\alpha}{dt}, \frac{d\beta}{dt}, \dots, \frac{d\lambda}{dt}$$

ont les valeurs

$$-\alpha', -\beta', \dots, -\lambda'.$$

$\frac{d^2\alpha}{dt^2}, \frac{d^2\beta}{dt^2}, \dots, \frac{d^2\lambda}{dt^2}$ auront les mêmes valeurs que dans le cas

précédent; en effet, aucun terme des équations (240) ne change lorsqu'on y remplace $\frac{d\alpha}{dt}, \frac{d\beta}{dt}, \ldots, \frac{d\lambda}{dt}$, par $-\frac{d\alpha}{dt}, -\frac{d\beta}{dt}, \ldots, -\frac{d\lambda}{dt}$.

Il résulte de là que si un système peut éprouver une modification déterminée, passer, sous l'influence de certaines actions extérieures, par une certaine suite d'états, en ayant en chaque état des vitesses bien déterminées, il peut également, sous l'influence des mêmes actions, parcourir *en ordre inverse* la même suite d'états, en ayant en chacun d'eux des vitesses égales en valeur absolue, *mais contraires en signe*, à celles qu'il possédait au moment où, dans la première modification, il a traversé le même état. Cette faculté laissée aux systèmes que régissent les seules équations de la thermodynamique classique, faculté que les oscillations d'une pendule nous manifestent sous la forme la plus simple, est celle que Helmholtz [1] désigne comme la capacité d'éprouver des *modifications réversibles* [2].

Cette faculté ne se présente plus en des systèmes qui sont affectés de viscosité, qui sont le siège de frottements, qui sont susceptibles d'éprouver des modifications permanentes; les termes que la considération de ces trois catégories d'actions introduit dans les équations du mouvement du système, possèdent une commune propriété: lorsque, sans rien changer aux valeurs de

$$\begin{gathered}\alpha, \beta, \ldots, \lambda, T,\\ a, b, \ldots, l,\\ A, B, \ldots, L,\end{gathered}$$

---

[1] Helmholtz, *Ueber die physikalische Bedeutung des Princips der kleinsten Wirkung* (*Borchardt's Journal*, Bd C, p. 217; 1886. — *Wissenschaftliche Abhandlungen*, t. III, p. 242.

[2] Le mot *réversible* a, dans les recherches d'Helmholtz dont il est ici question, un sens quelque peu différent de celui que nous lui avons attribué dans nos propres recherches (*Commentaire aux principes de la thermodynamique*, 2e Partie. *Journal des Mathématiques pures et appliquées*, 4e série, t. IX, p. 305; 1893). Ce dernier sens est plus voisin de celui qu'adoptait Clausius.

on change le signe des quantités

$$\frac{d\alpha}{dt}, \frac{d\beta}{dt}, \ldots, \frac{d\lambda}{dt},$$

ces termes ne changent pas de valeur absolue, ***mais ils changent de signe;*** les systèmes doués de viscosité, de frottement ou d'hysteresis ne sont donc plus susceptibles d'éprouver de modifications réversibles, au sens que Helmholtz donne à ce mot.

Le caractère qui sépare si profondément les ***termes non réversibles*** des équations du mouvement du système, des ***termes réversibles***, qui figurent seuls dans les équations de la thermodynamique classique, semble opposer un insurmontable obstacle à toute tentative de réduction de la thermodynamique complète, de celle qui tient compte de la viscosité, du frottement, de l'hysteresis, à la dynamique classique, formulée par les équations de Lagrange.

Une seule supposition semble capable d'expliquer la présence, dans les équations par lesquelles la dynamique classique rend compte du mouvement d'un système, de termes changeant de signe lorsque les dérivées par rapport au temps $\frac{d\alpha}{dt}, \frac{d\beta}{dt}, \ldots, \frac{d\lambda}{dt}$ des variables indépendantes $\alpha, \beta, \ldots, \lambda$, changent toutes de signe; c'est l'hypothèse des ***mouvements cachés*** proposée par Helmholtz [1].

Supposons que deux catégories de variables servent à définir à chaque instant l'état du système; les premières, $\alpha, \beta, \ldots, \lambda$, éprouvent d'un instant à l'autre des variations dont nous connaissons l'existence; leurs dérivées par rapport au temps $\frac{d\alpha}{dt}, \frac{d\beta}{dt}, \ldots, \frac{d\lambda}{dt}$ figurent explicitement dans nos raisonnements; les secondes $\mu, \ldots, \nu$, sont ignorées de nous; leurs dérivées

---

(1) Helmholtz, *Ueber die physikalische Bedeutung des Princips der kleinsten Wirkung* (*Borchardt's Journal*, Bd C, p. 147, 1886. — *Wissenschaftliche Abhandlungen*, t. III, p. 215).

par rapport au temps $\frac{d\mu}{dt}, \ldots, \frac{d\nu}{dt}$, définissent les vitesses dont sont animées diverses parties du système en des mouvements que nous ne soupçonnons point.

La force vive $\mathfrak{T}$ du système est une forme quadratique de $\frac{d\alpha}{dt}, \frac{d\beta}{dt}, \ldots, \frac{d\lambda}{dt}, \frac{d\mu}{dt}, \ldots, \frac{d\nu}{dt}$; mais, si on la traite comme fonction des seules variables $\frac{d\alpha}{dt}, \frac{d\beta}{dt}, \ldots, \frac{d\lambda}{dt}$, elle renferme des termes du premier degré par rapport à ces variables; lors donc que nous écrirons celles des équations de Lagrange qui se rapportent aux variables $\alpha, \beta, \ldots, \lambda$, ces équations contiendront certains termes qui changeront de signe lorsque nous changerons le signe de toutes les vitesses $\frac{d\alpha}{dt}, \frac{d\beta}{dt}, \ldots, \frac{d\lambda}{dt}$ dont l'existence nous est connue, sans modifier en rien les vitesses $\frac{d\mu}{dt}, \ldots, \frac{d\nu}{dt}$, des mouvements dont nous ne soupçonnons pas l'existence. Ce sont ces termes, provenant des mouvements cachés, qui doivent rendre compte de la viscosité, du frottement, de l'hysteresis; ce sont eux qui doivent fournir une justification dynamique des inégalités de Clausius.

L'intervention des mouvements cachés peut-elle expliquer le caractère de *résistances passives* que possèdent essentiellement la viscosité, le frottement, l'hysteresis? peut-elle rendre compte du sens constant de l'inégalité de Clausius? Il est permis d'en douter (1). Or, cette explication repoussée, celui qui veut rendre compte mécaniquement des lois générales de transformations des corps, se voit contraint d'accepter, comme point de départ de ses déductions, des équations fondamentales de la dynamique plus compliquées que les équations de Lagrange; d'admettre, par exemple, que les molécules des corps exercent les unes sur les autres des forces qui ne dépendent pas seulement de leurs distances mutuelles, mais encore de leurs vitesses relatives; c'est déjà par cette méthode que

(1) H. Poincaré, *Thermodynamique*, p. 418; 1892.

Navier justifiait l'établissement des formules qui régissent la viscosité des fluides; pour lui, les résistances passives n'étaient pas la conséquence brute des causes dissimulées; elles étaient un fait primitif, elles figuraient à titre de terme essentiel dans les équations du mouvement des molécules matérielles.

La doctrine que le présent mémoire cherche à faire prévaloir est, en résumé, la résultante de deux idées fondamentales; la première est celle que nous trouvons déjà indiquée par Navier, dans un cas particulier : la viscosité et le frottement ne sont pas toujours des termes fictifs introduits dans les équations du mouvement des systèmes pour tenir compte sommairement de perturbations compliquées et mal connues; ce sont souvent, dans ces équations, des termes essentiels, irréductibles et primitifs; la seconde est celle que Rankine formulait dans son immortel écrit sur l'*Énergétique :* les divers changements de propriétés d'un système ne se réduisent pas au mouvement local; une même science doit réunir en ses principes à la fois les lois du mouvement local et les lois selon lesquelles se transforment les qualités des corps.

Quand on se place à ce point de vue, on ne peut pas être frappé du caractère arbitraire que présente l'inégalité de Clausius; le sens de cette inégalité n'est pas une conséquence indirecte d'hypothèses que des raisons soit d'ordre logique, soit d'ordre expérimental, nous amènent à formuler; il est le résultat d'une hypothèse directe; lorsque le travail de viscosité a été introduit, nous aurions pu ne rien supposer touchant son signe : nous l'avons supposé toujours négatif; il nous était loisible d'admettre l'existence de frottements positifs aussi bien que de frottements négatifs : nous avons supposé que ces derniers seuls existaient; dans l'étude de l'hysteresis, nous avons introduit l'inégalité de Clausius relative à un cycle fermé comme une hypothèse première.

Sans doute, les conséquences des hypothèses ainsi formulées se sont trouvées conformes à l'expérience toutes les fois qu'elles ont pu être soumises à son contrôle; néanmoins, il est difficile

de ne point songer qu'un jour peut-être cette confirmation pourrait se changer en contradiction. Le physicien qui, en présence de la notion de coefficient de dilatation, poserait que ce coefficient est toujours positif, verrait son hypothèse confirmée par les faits jusqu'au jour où il étudierait la dilatation de l'eau. Il est donc prudent de prévoir une thermodynamique où le sens de l'inégalité de Clausius ne serait plus fixe, où le travail de la viscosité, du frottement, pourrait être positif aussi bien que négatif.

En une semblable thermodynamique, on pourrait rencontrer des corps qui se transformeraient dans un certain sens, alors que la thermodynamique classique annonce leur équilibre, ou leur transformation en sens inverse à basse température; des corps endothermiques pourraient prendre naissance, des corps exothermiques pourraient se décomposer, alors que la thermodynamique classique n'admettrait la possibilité de telles réactions qu'à une température très élevée; on pourrait, par exemple, voir l'acide carbonique et l'eau se transformer, à la température ordinaire, en oxygène et amidon, alors que la doctrine admise indique la modification inverse comme seule possible; un système pourrait, en une transformation isothermique, fournir un effet utile supérieur à sa perte d'énergie utilisable; *le mouvement perpétuel ne serait plus impossible.*

Lorsqu'on analyse les propriétés des systèmes où le travail de la viscosité et du frottement ne seraient plus essentiellement négatifs, où les transformations non compensées ne seraient plus essentiellement positives, il est impossible de ne pas être frappé des analogies que ces propriétés présentent avec celles des tissus vivants, soit animaux, soit végétaux; de ne pas remarquer la facilité avec laquelle elles rendent compte de la plupart des synthèses organiques, inexplicables à la mécanique chimique ordinaire, irréalisables, hors de l'organisme, *dans les conditions de température où l'organisme fonctionne.*

On est alors conduit à se demander s'il n'y a pas lieu d'appliquer aux tissus vivants une thermodynamique nouvelle;

dans cette *thermodynamique physiologique, le principe de la conservation de l'énergie serait conservé;* mais *le principe de l'impossibilité du mouvement perpétuel serait rejeté;* le travail de viscosité et de frottement pourrait être positif aussi bien que négatif; la transformation non compensée pourrait être négative aussi bien que positive.

Cette vue sur la constitution d'une thermodynamique physiologique peut sembler audacieuse: Helmholtz (¹) me paraît l'avoir indiquée; on me pardonnera d'avoir insisté sur une hypothèse émise par cet homme de génie.

D'ailleurs, une autre interprétation des synthèses organiques accomplies à l'inverse des prévisions de la thermodynamique semble susceptible de se substituer à la précédente. On n'a d'exemples certains de semblables synthèses que celles qui se produisent au sein du protoplasme chlorophyllien soumis à l'action de la lumière; n'est-ce point cette dernière action qui doit être invoquée comme la cause du désaccord entre les faits et les prévisions de la thermodynamique? Nous avons vu (p. 112 et p. 124) la lumière diminuer la valeur absolue des termes de viscosité et de frottement; ne pourrait-elle aller jusqu'à changer le signe de ces termes? Ne pourrait-elle produire, au sein du protoplasme chlorophyllien, des actions accompagnées d'un travail positif du frottement ou de la viscosité? Ne pourrait-elle agir de même en dehors de l'organisme, ce qui expliquerait certaines actions photographiques? L'influence de la lumière ultra-violette sur la déperdition électrique ne serait-elle pas un phénomène analogue à son influence sur la viscosité chimique? L'avenir répondra peut-être affirmativement à ces questions.

Bordeaux, 2 mars 1896.

(¹) Helmholtz, *Zur Thermodynamik chemischer Vorgänge (Sitzungsber. der Berliner Akademie*, 2 février 1882, p. 15; en note. *Wissenschaftliche Abhandlungen*, t. II, p. 972, en note).

ERRATUM.

La figure suivante a été omise à la page 177 :

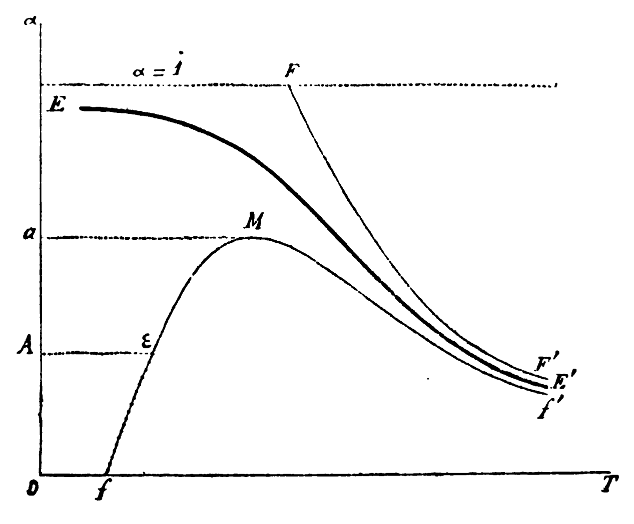


FIG. 17.

TABLE DES MATIÈRES

DEUXIÈME PARTIE

DU FROTTEMENT

Bordeaux. — Imp. G. GOUNOUILHOU, rue Guiraude, 11.




3 2044 035 021 476
DUE
APR 2 7 '54 H